This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Sci 1285.52

Harvard College Library

FROM

Transferred from
Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY

CHEMISCHES
CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

74. JAHRGANG (5. FOLGE. 7. JAHRGANG) 1903. II.
JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. ETZOLD in Leipzig. — Dr. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. KRÜGER in Charlottenburg. — Hofrat O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. MAI in Berlin. — Dr. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. WOY in Breslau.

REDIGIERT VON

Dr. ALBERT HESSE.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1903. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1903.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr.	1— 1	Nr.	14— 781
„	2— 87	„	15— 817
„	3—173	„	16— 861
„	4—231	„	17— 925
„	5—273	„	18— 975
„	6—321	„	19—1045
„	7—409	„	20—1101
„	8—477	„	21—1157
„	9—539	„	22—1229
„	10—611	„	23—1265
„	11—645	„	24—1309
„	12—697	„	25—1355
„	13—755	„	26—1407

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

31.130
c.38

Systematisches Register.

I. Apparate.

Vorrichtung zum Regeln der Luftzuführung bei Bunsenbrennern (Schmidt) 228*. — Verbesserter Destillationskolben (Macdonald) 409. — Schutzaufsatz aus Porzellan auf Wasserbäder (Mehring) 409. — Ein neuer Extraktionsapparat (Pip) 409. — Aräometer, dessen Belastungskugel eine Öse zum Aufhängen verschieden schwerer Körper hat, u. welches demgemäfs eine mehrfache Skala aufweist (Ulrich) 409. — Neues Handspektroskop für Chemiker (Beckmann) 477. — Druckregler für fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (Bertrand) 611. — Separator für fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (Bertrand) 611. — Neuer Kühler (Braconnier u. Chatelain) 612. — Neue Gasbrenner (Soltsien) 612. — Universaldreifufs mit verstellbaren Zungen (Allihn) 697. — Bombenkalorimeter und dessen Anwendung (Atwater und Snell) 697. — Autoklav für mannigfache Zwecke (Parmentier) 697. — Neuer Scheidetrichter (Thon) 697. — Vorlesungsapparat für physikalische Chemie (Schröder) 698. — App. zur Darst. reiner Gase (Moissan) 755. — Kombiniertes Spritz- und Gaswaschrohr (Emter) 756. — Neuer Gasbrenner (Quennessen) 756. 1229. — Neuer Waschapp. und neues Sicherheitsrohr (Vigreux) 756. — Ersatz für metallene Trockenschränke (Seger u. Cramer) 757. — Platinwiderstandsthermometer (Barnes u. Mac Intosh) 781. — Automatische Quecksilberluftpumpe (Milner) 781. — Absorptionspipette (Wikander) 781. — Universal-Korrektions-Saccharometer für alle Temperaturgrade (Vosátka) 782. — App. zum Erhitzen im Gasstrome bei beliebiger Temperatur (Henle) 817. — Neue Laboratoriumsapparate (Buss) 817. — Ersatz für metallene Trockenschränke (Thörner) 818. — Gasflammofen für Laboratorien (Friedrich) 925. 1408. — Neues Kryoskop (Gilson) 925. — Elektrolytische Apparate (Perkin) 925. — Kühl- u. Rührapparat (Plancher) 925. — App. zur Aufzeichnung mit Gasentwicklung verbundener chemischer Vorgänge und seine Anwendbarkeit für das Studium der allmählichen Zers. von Nitrozellulose (Mittasch) 926. — Büttnerscher Extraktionsapparat (Büttner) 975. — Automatische Mefspipette (Schmidt und v. d. Eltz) 975. — Voltameter für die Elektrolyse der Salzsäure (Magnanini und Venturi) 976. — Erzeugung hoher Vakua für die chemische Destillation (Erdmann) 1229. — Selbstzündender Bunsenbrenner (Schimmel) 1229. — Kohlenstoffverbrennung in einem Platintiegel (Snimer) 1229. — App. zur Best. des Molekulargewichts durch Siedepunktserhöhung (Eijkman) 1407. — Dreifach wirkendes Gaswasch- u. Absorptionsgefäfs (Glatzel) 1408. — Wasserbäder aus emailliertem Schmiedeeisen mit neuen Auflegeringen (Hanfland) 1408. — Laboratoriumscentrifuge (Hormuth) 1408. — Rückflufs- u. Destillationskühler (Wagner & Munz) 1408.

Analytische Apparate: siehe S. XLI.
Technische Apparate: siehe S. IL.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Theorie des kritischen Zustandes (Traube) 699.

Elemente und Periodensystem. Das wahrscheinliche Atomgewicht des Tellurs und über Atomgewichtsrechnungen überhaupt (Seubert) 1. — Vergleichende Studien im periodischen System. — Die verschiedenen Verbindungsstufen der Elemente (Rudorf) 1230.

Isomerie; Polymerie; Allotropie; Stereochemie. Löslichkeit dynamischer Isomeren (Lowry) 173. — Neue Isomerie bei Äthylenderivv. (Erlenmeyer jun.) 410. — Neue chemische Theorie (Zeschko) 645. — Polymerisation anorganischer Verbb. in fl. und festem Zustande (Longinescu) 1045. — Natur der Doppelbindungen (Knoevenagel) 1127. — Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms (Mohr) 1355.

Chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit. Schnelligkeit u. Mechanismus der Rk. zwischen Ferricyankalium u. Jodkalium in wss. Lsg. (Donnan u. Le Rossignol) 1. — Gefrierpunktskurven einiger binärer Gemenge organ. Substanzen, speziell von Phenolen u. Aminen (Philip) 6. 413. 1101. — Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur (Kullgren) 87. — Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine (Arrhenius und Madsen) 173. — Gesetze u. Gleichungen des chemischen Gleichgewichtes (Arïès) 539. 1409. — Kinetik des Kohlenoxydknallgases (Kühl) 539. — Initialbeschleunigung bei chem. Rkk. (Veley) 539. — Thermodynamik des Wassergases. Das Gleichgewicht $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ (Hahn) 540. — Einfl. kleiner Mengen W. auf Rkk. zwischen Salzen (Perman) 1101. — Ermittlung der Zus. chemischer Verbb. ohne Hilfe der Analyse (Tammann) 1355.

Phasenregel. Zum Begriff der unabhängigen Bestandteile (Van Laar) 87. — Anwendung der Phasenregel beim Studium der Destillation der Knospen (Vèzes) 273. — Schnelligkeit der polyphasischen Rkk. (Quartaroli) 1045. — Ausnahmen von der Phasenregel, besonders bei optisch-aktiven Körpern (Byk) 1356. — Begriff der unabhängigen Bestandteile (Wegscheider) 1357.

Kryoskopie; Schmelzpunkt. Die Gefrierpunkte verdünnter Lsgg. (Richards) 650. — Beziehungen zwischen den Eigenschaften verschiedener Körper als kryoskopische Lösungsmittel u. ihre Kristallisationskonstanten (Bruni und Padoa) 876. 1049.

Ebullioskopie; Siedepunkt. Troutonsche Regel und andere bei den Siedetemperaturen zu beobachtende Konstanten (Kurbatow) 323.

Atomgewicht; Molekulargewicht; Spezifisches Gewicht. Best. des Molekulargewichtes nach Landsberger (Meyer und Jäger) 87. — Molekulargewichtsbest. bei sehr hohen Temperaturen (Nernst) 231. — Best. von Molekulargrößen (Beckmann) 273. — Äquivalentbest. (Coppock) 321. — Molekulargewichtsbest. nach dem Siedeverfahren (Mittler) 411. — Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbb.; ein Versuch, ihr genaues Molekulargewicht zu bestimmen (Ramsay und Steele) 411. — Best. des Molekulargewichts der Metallchloride (Rügheimer) 927. — Spektroskopische Best. des Atomgewichts (Runge) 1357.

Atomvolumen; Molekularvolumen. Gewisse Regelmäßigkeiten der Molekularvolumina von anorganischen Salzen in wss. Lsg. (Forch) 976.

Löslichkeit; wässrige Lösungen; Hydratbildung. Einfl. fremder Substanzen auf die Löslichkeit des Phenylthioharnstoffs und der Borsäure im W. (Bogdan) 1. — Löslichkeit homogener Mischungen u. die gemischten Depolarisatoren (Thiel) 89. — Einfl. von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod u. Brom (Mc Lauchlan) 647. — Messung der Diffusion von Salzen in Lsgg. (Graham) 782. — Löslichkeitskurve in der kritischen Gegend (Smits) 782. — Löslichkeitskurven einiger Stoffe in Schwefeldioxyd in der kritischen Gegend (Centnerszwer u. Teletow) 977. — Einige Beobachtungen im System: Zinkchlorür, Salmiak u. W. (Meerburg) 1231. — Lösungsvermögen von Salzlsgg. für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes (Riesenfeld) 1357.

Oberflächentension. Oberflächenströmung in krist. Körpern (Beilby) 782. — Einw. von Hitze u. Lösungsmitteln auf dünne Metallhäutchen (Beilby) 783.

Osmotischer Druck. Osmotischer Druck (Smits) 231. — Anwendbarkeit der Nernstschen Formel für ein Gemisch zweier Lösungsmittel (Timofejeff) 1232.

Viskosität und innere Reibung. Viskosität und Zusammensetzung einiger kolloidaler Lösungen (Garrett) 783.
Feste Lösungen. Feste Lagg. u. Isomorphismus (Bruni und Padoa) 89. — Kristallisation u. Dissociation in fester Lag. (Lobry de Bruyn u. Jungius) 231.
Massenwirkungsgesetz. Theorie gefärbter Indikatoren (Vaillant) 3.
Kolloide. Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte (Freundlich) 232. — Klassifikation der Kolloide (Müller) 861. — Fällung von Kolloiden (Spiro) 1046. — Theorie der Kolloide u. Suspensionen (Billitzer) 1101. — Abscheidung fester Stoffe an der Oberfläche von Lagg. u. Suspensionen. Oberflächenmembranen, Schaumblasen, Emulsionen u. mechanische Koagulierung (Ramsden) 1157. — Einfl. von Elektronen auf kolloidale Lagg. (Hardy) 1357. — siehe auch kolloidale Metalle Seite X, kolloidales Silber, Gold etc., sowie Elektrochemie.

Gase.

Dielektrische Kohäsion der Gase in Beziehung zur Temperatur (Bouty) 276. 1409. — Entladungspunkt in Gasgemischen (Przibram) 322. — Elektrolyse der Gase (Terby) 819.
Diffusion. Diffusion von Dampf in Luft (Barus) 90.
Gas- und Dampfdruck. Dampfdrucke ternärer Gemische (Schreinemakers) 91. 1158. — Verdampfung des W. im Luftstrom (Perman) 648. — Kritischer Druck der Lumineszenz von Gasen (de Hemptinne) 1233. — Dampfdruck von fl. Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunktes nach der Wasserstoff- und Heliumskala mit konstantem Volumen (Travers u. Jaquerod) 1359. — Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium bei konstantem Volumen und verschiedenen Anfangsdrucken (Travers u. Jaquerod) 1359. — Dampfdrucke von fl. Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunktes nach der Wasserstoff- u. Heliumskala mit konstantem Volumen (Travers, Senter u. Jaquerod) 1359.
Gashydrate. Die in Luft und Wasserstoff durch Erhitzen eines Platindrahtes entstehenden Kondensationskerne (Owen) 786.

Elektrochemie.

Elektrokapillare Erscheinungen (Gouy) 2. — Elektromotorische Kaft der Daniellschen Ketten (Cohen u. Commelin) 90. — Thermodynamik des Kadmiumelementes (Lehfeldt) 90. — B. schwerlöslicher Niederschläge, speziell des Bleiweißes bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden (Strecker) 90. — Elektromotorische Kräfte von Salzlsgg. (Berthelot) 174. — Elektrische Osmose u. Kontaktelektrisierung (Perrin) 175. — Elektrolyse wss. Lsgg. (Frenzel) 232. — Galvanische Ketten mit zwei Fll.: elektromotorische Kräfte, Kondensationen, Energieumwandlung an den Elektroden (Berthelot) 233. 274. 647. 784. — Ventilwirkung und Zerstäubung von Cu-Anoden (Fischer) 274. — Thalliumakkumulator (Jonas) 274. — Elektrolytische Übertragung gewisser Ionen in der Gelatine (Charpentier) 275. — Störungen bei der Verwendung von Bleianoden in Sodalsg. (Elbs und Stohr) 275. — Rotationsphänomene (Urbasch) 276. — Theorie des Reststromes (Grassi) 541. — „Principe du travail maximum“ (Tommasi) 541. — Potentialdifferenzen mit gesättigten Lagg. (Mac Intosh) 699. — Reaktionsbeschleunigungen u. -hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen (Russ) 699. — Rotation von Fll. im magnetischen Felde bei Diffusion (Drude) 784. — Bedeutung der Elektrolyse für die präparative organ. Chemie (Elbs) 784. — Diffusion von Elektrolyten in Kolloiden (Galeotti) 784. — Die Prinzipien der Anwendung der elektr. Endosmose u. damit zusammenhängende Erscheinungen des kolloidalen Zustandes (Bredig) 785. — Absolutes Potential der Kalomelelektrode (Palmaer) 818. — Verhalten unangreifbarer Anoden, insbesondere bei der Elektrolyse von Salzsäure (Luther und Brislee) 977. — Bedingungen, welche das Vorzeichen u. die Größe der Elektrisierung durch Kontakt bestimmen (Perrin) 1047. — Kontaktelektrisierung u. Theorie kolloidaler Lsgg. (Perrin) 1102. — Elektrische Spitzenentladung (Campbell) 1357. — Elektrolyse des Wassers (Neuburger) 1358. — Reproduzierbarkeit der elektromotorischen Kräfte einiger starker Oxydationsmittel (Scobai) 1358. — Verlust der negativen Elektrizität durch Radium (Strutt) 1358. — Der spezifische elektrische Widerstand von Felsen u. Erdböden (de Angelis d'Ossat) 1409.
Elektroaffinität. Wechsel der Dielektrizitätskonstante u. der Volume (Speyers) 411.
Elektrolytische Dissociation. Zuverlässigkeit der konstanten Dissociation als Mittel zur Best. der Identität und Reinheit organ. Verbb. (Scudder) 175. — Auflösungskurven (Bouzat) 176. — Theo-

rie der elektrolytischen Dissociation in verschiedenen wss. Lsgg. (Carrara) 176. — Relative Affinitäten mehrbasischer SS. (Dawson) 412. — Sublimationskurven (Bouzat) 479. — Der jetzige Stand der elektrolytischen Dissociationstheorie (Roth) 541. — Druckkurven von univarianten Systemen mit einer Gasphase (Bouzat) 647.

Leitfähigkeit. Elektrische Leitfähigkeit von Lsgg. in Amylamin (Kahlenberg u. Ruhoff) 177. — Gesättigte wss. Lsgg. schwerlöslicher Salze (Kohlrausch) 275. — Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen (Küster u. Grüters) 321. — Einfl. gelöster Gase auf die Leitfähigkeit (Bigelow) 700. — Spezifischer elektrischer Widerstand von nichtmetallischen Leitern erster Klasse (Ferchland) 785. — Elektrische Leitfähigkeit der Flammen (Moreau) 818; (Van den Bossche) 1223. — Verminderung der Association einer Flüssigkeit durch die Ggw. einer anderen associierten Fl. (Jones und Murray) 927. — Unipolares Leitvermögen in erhitzten Gasen bei Atmosphärendruck (Byk) 978.

Ionentheorie. Erkennung basischer Salze (Miller und Kenrick) 177. — Ionisation durch heifses Platin (Richardson) 321. — Elektrizitätsentladung von heifsem Platin (Wilson) 1158. — Stabilität von Salzen mit oxydationsfähigen Kationen und Anionen (Abegg) 479. — Gesetz der Wiedervereinigung der Ionen (Langevin) 479. — Ionisation in Luft bei verschiedenen Temperaturen u. Drucken (Patterson) 541. — Direkte Messung von Überführungszahlen (Denison) 648. — Beiträge zur Reaktionskinetik der Reduktionsmethoden (Goldschmidt) 785. — Berechnung der elektromotorischen Kraft zweier gegen einander geschalteten Elemente des Kalomeltypus (Brönsted) 1232. — Einfl. der Temperatur auf die durch Röntgenstrahlen bewirkte Ionisierung in Gasen (Mac Clung) 1359. — Ladung durch Ionenabsorption u. ihre Bedeutung für die permanente negative Ladung der Erde (Simpson) 1359.

Pyro-, thermo- u. photoelektrische Erscheinungen. Photoelektrische Entladungen metallischer Oberflächen in verschiedenen Gasen (Varley) 412.

Magnetische Erscheinungen. Klassifizierung von Fll. und Kristallen nach dem Magnetismus (Meslin) 90. — Magnetismus von Fll. und Kristallen (Meslin) 90. — Freiwilliger Dichroismus gemischter Fll. (Meslin) 276. — Einfl. der Temperatur auf den Dichroismus von Flüssigkeitsgemengen (Meslin) 480. — Elektrischer Dichroismus gemischter Fll. (Chandier) 541. — Längenveränderung ferromagnetischer Substanzen durch Magnetisierung bei hoher und niederer Temperatur (Honda u. Shimizu) 978.

Photochemie.

Neue Quellen durchdringungsfähiger Strahlung und Wirkungen dieser Strahlung (Blondlot) 3. — Sekundäre Strahlung von Gasen, die den X-Strahlen unterworfen werden (Barkla) 4. — Fortschritte auf dem Gebiete der Photochemie (Valenta) 91. — Photometrische Unters. der chemischen Helligkeit von brennendem Magnesium, Aluminium und Phosphor (Eder) 177. — Chemische Lichtwirkungen (Ciamician u. Silber) 276. 649. — Einw. von Kathodenstrahlen auf anorganische und organische Präparate (Goldstein) 322. — Anomale Dispersion, Absorption u. Oberflächenfarbe von Nitrosodimethylanilin (Wood) 322. — Vereinigung von Wasserstoff und Chlor unter dem Einfl. des Lichtes (Bevan) 542. — Wirkung fluoreszierender Substanzen auf Fermente und Toxine (v. Tappeiner) 928. — Neue Glasarten von gesteigerter Ultraviolettdurchlässigkeit (Zschimmer) 1360. — Aufsaugung der n-Strahlen durch gewisse Körper (Blondlot) 1409. — siehe auch: Photographie S. LVI.

Radioaktivität. Chemische Energie im Zusammenhang mit den vom Radium hervorgerufenen Erscheinungen (Beketoff) 4. — Radioaktivität gewöhnlicher Stoffe (Strutt) 4. — Elektrische Leitfähigkeit der atmosphärischen Luft (Mac Lennan und Burton) 5. — Einige neue Fortschritte der Radioaktivität (Soddy) 91. — Natur radioaktiver Körper (Ré) 178. — Oxydierende Wrkg. der Strahlen von Radiumbromid (Harty u. Willcock) 700. — Stark durchdringende Radiumstrahlen (Strutt) 701. — Radioaktivität von Metallen (Mac Lennan u. Burton) 786. — Radioaktive Substanzen (Curie) 819. 1047. 1233. — Eine durchdringende Strahlung von der Erdoberfläche (Cooke) 978. — Radioaktives Gas in Oberflächenwasser (Bumstead u. Wheeler) 1047. — Messungen von Potentialdifferenzen mittels Kollektoren unter besonderer Berücksichtigung von radioaktiven Substanzen (Linke) 1102. — Versuche u. Beobachtungen an Radiumverbb. (Ackroyd) 1158. — Radioaktivität des Wassers (Adams) 1360. — Radioaktives Gas in dem Cambridger Leitungswasser (Thomson) 1360. — Radioaktivität (Partridge u. Bradbury) 1409. — siehe auch Radium, Polonium, Thorium, Radiotellur, Uran, Wasserstoffsuperoxyd etc.

Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Die durch Radiumstrahlen in den tierischen Geweben erzeugte Phosphoreszenz (Exner) 276. — Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd (Tafel) 542. — Druckwirkung auf phosphoreszierende Sulfide (Waentig) 543. — Fluoreszenz u. chem. Konstitution (Meyer) 1007. — Die Erscheinungen der Lumineszenz u. ihre mögliche Beziehung zur Radioaktivität (Armstrong u. Lowry) 1159.

Refraktion und Reflexion. Theorie der Refraktion in Gasen (Walker) 412. 978. — Optische Unters. der Isonitrosofraktion (Muller und Bauer) 1047. — Diagnose der Pseudosäuren (Muller u. Bauer) 1048. — Optische u. elektrische Eigenschaften der Metalle (Rubens und Hagen) 1360.

Rotation; Polarisation. Einfl. der Kohlenstoffdoppelbindung auf das Drehungsvermögen (Brühl) 979. — Aktivierungsproblem in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs (Wedekind) 979. — Rotationsdispersion in Lagg. (Winther) 1102. — Best. der spezifischen Drehung nach der Methode von Kanonnikoff (Panormoff) 1233.

Spektrum. Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum gefärbter organischer Verbb. (Formánek) 5. — Spektra von Gasen und Metallen bei hohen Temperaturen (Trowbridge) 323. — Kathodenlichtspektra in stickstoff- u. kohlenstoffhaltigen Gasen (Deslandres) 861. — Absorption u. Sensibilisierungsvermögen einiger gelber Farbstoffe im äußersten Violett und im Ultraviolett (Valenta) 929. — Revision des Rowlandschen Wellenlängensystems (Hartmann) 979. — Linienspektra der Alkalien (Konen und Hagenbach) 1361. — Druckwirkung auf Bogenspektra (Petavel und Hutton) 1361.

Thermochemie.

Anwendungen der Nickelstahle (Guillaume) 6. 234. 701. — Theorie der Nickelstahle (Guillaume) 276. 823. — Unterss. über den Zustand „gasförmig-flüssig“ (Schükarew) 649. — Thermodynamische Temperaturskala (Rose-Innes) 786. — Eigenschaften und Konstitution der Manganstahle (Guillet) 929. — Verstärkung chemischer Einwirkung durch die Emanationen von Gold und Platin (Beilby) 1048. — Thermochemie (Cohen) 1159.

Verbrennung, Oxydation u. Explosion. Chemische Rkk. bei extrem hohen Temperaturen (Zenghelis) 649.

Spezifische Wärme. Physikalische Konstante bezüglich aufgelöster Körper (Colson) 6. — Best. der spez. Wärme, besonders bei niederen Temperaturen (Schmitz) 701.

Verbrennungs-, Lösungs-, Bildungs-, Verdampfungs- u. Schmelzwärme. Best. der latenten Verdampfungswärme (Brown) 178. 650. — Neue Gesetze der Tonometrie (Wickersheimer) 649. — Verbrennungswärme der organ. Verbb., betrachtet als additive Eigenschaften. Alkohole u. Phenole. Äther. Aldehyde und Ketone (Lemoult) 1048. 1234. — Atomare latente Schmelzwärme der Metalle (Crompton) 1409.

Katalyse.

Zwischenrkk. (Bredig u. Haber) 91; (Riedel) 91; (Skrabol) 413. — Chemische Dynamik bei den Rkk. zwischen Chlor und Benzol unter dem Einfl. verschiedener katalytischer Agenzien und des Lichtes (Slator) 413. — Technische Bedeutung der Katalyse (Bodländer) 787. — Katalyse (Goldschmidt) 820; (Simon) 1361. — Mechanismus katalytischer Einwirkungen (Henri u. Larguier des Bancels) 1103.

Anorganische Katalysatoren. Friedel-Craftsche Reaktion (Boeseken) 202. — Einfl. von Katalysatoren auf die B. von Aniliden u. Amiden (Menschutkin) 324. — Katalytische Rkk. durch Metalle (Trillat) 480. 1049. — Rolle der Oxalsäure beim Indigodruck (Prud'homme) 930.

Organische Katalysatoren. Umkehrbarkeit lipolytischer Wirkungen (Pottevin) 92. — Enzymwirkung u. Gärung (Fischer) 277. — Chemische Rolle der Katalysatoren (Zelinsky) 277. — Einw. des Emulsins auf das Salicin u. Amygdalin (Henri und Lalou) 278. — Enzym und Protoplasma (Fischer) 324. — Eine das Salol spaltende Milchsäurediastase (Miele und Willem) 543. — Salolferment in verschiedenen Milchsorten (Desmoulière) 702. — Erhöhung der oxydierenden Wrkgg. gewisser Metallsalze durch alkal. Substanzen, insbesondere durch Pflanzenbasen (Schaer) 980.

Siehe auch: Pflanzenchemie u. Tierchemie S. XXX und XXXII.

Vorlesungsversuche.

Unfälle beim chemischen Arbeiten (Egli) 178. — Elektrolytischer Demonstrationsversuch (Hillig) 543. — Katalytische Wrkg. der Eisensalze (Mayer) 702. — Demonstration der Reaktionsgeschwindigkeit an der B. kolloidalen Silbers

(Küspert) 862. — Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration des Massenwirkungsgesetzes. Künstliche Pseudomorphosen (Meyer) 980. — Vorlesungsversuch mit einem undissociierten Salze (Mac Intosh) 1284.

III. Anorganische Chemie.

Anorganische Präparate als Übungsbeispiele für den Laboratoriumsunterricht (Fränkel) 480. — Anorganische Chemie (Hofmann) 480. 1160. — Absorptionsverbb. von Hydrogels (Van Bemmelen) 862. — Darstellungsarten anorganischer Stoffe (Rohland) 1160.

Kristallographie.

Kristallisationsfähigkeit von Kalkspat, Schwerspat und Gips (Delkeskamp) 178. — Kristallisationsverfahren für schwerlösliche Körper (de Schulten) 234. 612. — Eigenschaften einiger Salzhydrate (de Schulten) 612.

Metalloide.

Sauerstoff.

Verflüssigung des Sauerstoffs der Luft (Claude) 278. — Ozonbereitung (Guilleminot) 278. — Ozon (Inglis) 325. 651; (Gräfenberg) 863; (Ladenburg) 863. — Darst. des Ozons auf elektrischem Wege (Kausch) 650. — Darst. von Sauerstoff (Riggs) 863. — Einfl. der Natur des Elektrolyten u. des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung (Kremann) 864. — Ozonbildung (Goldstein) 930.

Wasserstoffsuperoxyd.

Katalytische Zers. von Wasserstoffsuperoxyd (Kastle und Loevenhart) 178. — Kristallhydroperoxyd (Willstätter) 179. — Erniedrigung des Gefrierpunktes wss. Wasserstoffsuperoxyds durch Schwefelsäure und Essigsäure (Jones u. Murray) 930. — Verteilungskoeffizient des Wasserstoffsuperoxyds zwischen Wasser und Äther (Osipoff und Popoff) 1265. — Historisches über die elektrolytische Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd (Richarz) 1265. — Radioaktivität des Wasserstoffsuperoxyds (Dony-Hénault) 1303.

Peroxyde.

Superoxyde (Tanatar) 179.

Schwefel.

Reduktion von Kaliumdichromat durch schweflige Säure (Bassett jun.) 7. — Kristalle von Schwefel, in und an quartärem Ton gebildet (Erdmann) 7. — Hydratations- und Erhärtungsvorgänge einiger Sulfate (Rohland) 8. — Elektrolytische Darst. der Persulfate (Levi) 92. 1049. — Schwefeldioxyd und die binäre Maschine (Thurston) 92. — Esterifizierung von Schwefelsäure (Villiers) 278. — Studien über Schwefel und Selen und über einige Verbb. derselben (Meyer) 480. — Darst. und Beständigkeit der unterschwefligen Säure (Aloy) 481. — Bromide des Schwefels (Ruff u. Winterfeld) 543. — Isotherme der Schwefeldissociation bei 448° (Preuner) 702. — Geschwindigkeit der Umwandlung von Überschwefelsäure in Carosche Säure u. über die Formel der letzteren (Mugdan) 787. — B. der Dithionsäure (Antony) 820. — Darst. von Sulfamid (Ruff) 870. — Entflammungstemperatur u. langsame Verbrennung des Schwefels in Sauerstoff und Luft (Moissan) 1108. — Kryoskopische Unterss. über die verschiedenen Modifikationen des Schwefels (Popoff) 1265. — Molekulargewicht des Schwefels in Lsg. (Timofejeff) 1266.

Selen.

Elektr. Leitfähigkeit des Selens in Ggw. von mit Ozon behandelter Körper (Van Aubel) 9. — Einw. von Acetylchlorid auf Selensäure (Lamb) 931. — Wechsel des elektrischen Widerstandes des Selens unter dem Einfl. gewisser Substanzen (Griffiths) 1266.

Tellur.

Verhalten der Tellurverbb. bei dem Er-

hitzen mit Chlorammonium (Gutbier u. Flury) 1266.

Radiotellur.

Radioaktiver Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende (Marckwald) 951. — Radioaktivität und Atomgewicht des Tellurs (Pellini) 981.

Halogene.

Doppelsalze der Alkaligruppe (Grossmann) 9. 544. — Regelmäßigkeiten in der Zus. der Halogendoppelsalze (Ephraim) 180. 181. — Zus. der Halogenosalze (Pfeiffer) 545. — Doppelsalze des Antimontrichlorids (Jordis) 546. — Einw. von Phosphoniumjodid auf Polychloride (Fireman) 702.

Chlor.

Festes Natriumhypochlorit (Muspratt) 92. — Elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorats (Tommasi) 234. — Hydrolyse der Hypochlorite (Duyk) 546. — Elektrolytische Darst. von Chloraten (The National Electrolytic Comp.) 858*. — Elektrolytische Perchloratbildg. (Oechsli) 1104. — Darst. von Chlor (Merk) 1303.

Brom.

Partialdruck des Broms in Bromwasserstoffsg. (Richter-Rjewskaja) 481.

Jod.

Gewinnung von Jod aus Nitratlösung (Newton) 158. — Jod-Schwefelmischungen (Boulouch) 325. — Elektrochemie der Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff (Müller) 478. 788. — Gewinnung reinen Jods; Einwirkung des trockenen Kaliumdichromats auf Alkalibromide und -chloride (de Koninck) 523. — Molekularverbb. von Jod (Strömholm) 704. — Reinigung und Best. von Jod (Gross) 1266. — Farbe der Jodide (Ackroyd) 1410.

Fluor.

Erstarren des Fluors und Verb. von festem Fluor mit fl. Wasserstoff bei —252,5° (Moissan und Dewar) 10. — Verbb. des fl. Fluors bei —187° (Moissan u. Dewar) 10. — Darst. von Fluorstickstoff (Ruff und Geisel) 820. — Atomgewicht des Fluors (Meyer) 864.

Stickstoff.

Absorptionsspektra der Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationszuständen (Hartley) 10. — Neue Synthese des Salpetersäureanhydrids (Helbig) 10. — Zers. des Ammoniumnitrits (Veley) 10. 414. — Krist. Ammoniumsulfat und die Stellung des Ammoniums in der Reihe der Alkalien (Tutton) 325. 651. — Eigenschaften starker Salpetersäure (Veley und Manley) 326. 651. — Nitrite (Vogel) 327. — Änderung des Absorptionskoeffizienten von Ammoniak in W. durch Harnstoffzusatz (Goldschmidt) 542. — Darst. von Nitrosylchlorid (Francesconi und Bresciani) 651. — Direkte Synthese von Salpetrigsäureanhydrid (Helbig) 788. — Ammoniak und Metallammoniakbasen (Euler) 1104. — Dampfdruck wss. Ammoniaklsgg. (Perman) 1303. — Saure Rk. der Ammoniumsalze gegen den blauen Lakmusfarbstoff (Reichard) 1410.

Argon.

Argon in dem von fl. Luft ausgesandten Dampfe (Rayleigh) 10. — Darst. von Argon mittels elektr. Funken (Baker) 546.

Helium.

Strahlung von Helium und Quecksilber im magnetischen Felde (Gray, Stewart, Houstoun und Mc Quistan) 414. — Radioaktivität und Darst von Helium aus Radium (Ramsay und Soddy) 704.

Krypton.

Ein Versuch, die relativen Mengen von Krypton und Xenon in der atmosphärischen Luft zu bestimmen (Ramsay) 234.

Neon.

Spektra von Neon, Krypton und Xenon (Baly) 612.

Phosphor.

Metaphosphate (Warschauer) 704. — Beitrag zur Kenntnis von Fitticas Versuchen über die Umwandlung von Phosphor in Arsen (Schuyten) 821. — Kristallographische Untersuchung einiger Salze der unterphosphorigen Säure (Beckenkamp) 863. — Phosphor und die Phosphorsäuren (Giran) 1049. — Einw. der Kohlensäure unter Druck auf Metallphosphate (Barillé) 1105.

Arsen.

Einw. von Arsen auf Kupfer (Granger) 182. 613. — Einfl. des Lichtes auf die Oxydation von Arsen an feuchter Luft (Panzer) 821. — Einw. von Magnesiumoxyd auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel (Foster jr.) 1266.

Antimon.

Schmelzbarkeit der Gemenge von Antimonsulfid und Silbersulfid (Pélabon) 279. — Konstitutionsaufklärung der Antimonpentachloridchromchloriddoppelsalze (Pfeiffer) 865.

Kohlenstoff.

Beschaffenheit des verflüchtigten Kohlenstoffs (Berthelot) 1160. — Entstehung von Diamanten aus Silikatschmelzen (v. Hasslinger u. Wolf) 1267. — Künstliche Darst. des Diamants (Combes) 1410. — Fadenförmiger Kohlenstoff (Constant und Pélabon) 1411.

Bor.

Borsäure, Fluorkalium und Flufssäure (Abegg, Fox und Herz) 11. — Löslichkeitskurve von Natriumtetraborat (Horn und Van Wagener) 1105.

Silicium.

Silikate (Jordis und Kanter) 12. 182.
Schmelzpunkte von Calciumsilikat ($CaSiO_3$), Natriumsilikat (Na_2SiO_3) und ihren Mischungen (Kultascheff) 13. — Darst. des Siliciumhydrürs, Si^2H^6 (Moissan) 13. — Verglaster Quarz (Shenstone) 13. — Kieselsäure, Alkali- und Erdalkalisilikate (Kanter) 234. — Elektrolytische Versuche über das Silicium (Gross) 235. — Siliciumamid und -imid (Vigouroux und Hugot) 414. — Wellenlängen der Siliciumlinien λ 4128 und 4131 und der Kohlenstofflinie λ 4267 (Hartmann) 981. — Selbstinduktionsspektra von Silicium (de Gramont) 1411.

Wasserstoff.

Im reduzierten Kupfer gebundener Wasserstoff (Leduc) 93. — Verbrennungswärme von Wasserstoff (Mixter) 821.

Metalle.

Elektrische Nichtleitfähigkeit der Metallhydrüre (Moissan) 13. — Metallhydrüre (Moissan) 481.
Äufserst feine, innige Struktur der Metalle (Beilby) 13. — Verdampfen und Sieden der Metalle in Quarzglas und im elektrischen Ofen beim Vakuum des Kathodenlichts (Krafft) 183. — Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom (Glaser) 482. — Einw. von Ammoniumpersulfat auf metallische Oxyde (Seyewetz und Trawitz) 546. 865. — Auflösung von Metallen (Ericson-Aurén u. Palmaer) 981. — Körnige und spitzige Struktur fester Körper (Beilby) 1106. — Einw. von Hypochloritlsgg. auf Metalle (Pearson) 1160. — Destillationen in luftleeren Quarzgefäfsen (Schuller) 1267.

Kolloidale Metalle.

Kolloidale Metalle (Billitzer) 982.

Kalium.

Elektrolyse der Alkalichloride (Guye) 233. 861. 1046. 1359. — Elektrolyse von Chloralkalien (Cuénod und Fournier) 858*.
Zers. des Kaliumchlorats, Natriumchlorats und des Natriumperchlorats (Scobai) 415. — Doppelsalz von Kalium- u. Bariumnitrat (Wallbridge) 706. — Kaliumsulfate (Stortenbeker) 822.

Natrium.

Eigenschaften der Natriumsulfatlsg. (Marie und Marquis) 18. — Einw. von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat (Willstätter) 186. — Einw. von Wasserstoff auf Natrium (Holt jun.) 327. — Plastizität des Natriumnitrats (Césaro) 788. — Fluoreszenz und Absorptionsspektra von Natriumdampf (Wood und Moore) 788.

Thallium.

Neues Doppelseleniat des Thalliumsesquioxydalauns (Fortini) 706.

Cäsium.

Darst. und Eigenschaften des Cäsium- u. Rubidiumammoniums (Moissan) 13. — Darst. und Eigenschaften des Cäsium- und Rubidiumhydrürs (Moissan) 14. — Doppelchloride des Cäsiums und Quecksilbers u. deren Löslichkeit (Foote) 1106.

Lithium.

Zers. des Lithiumcarbonats durch Hitze (Lebeau) 93. 706.

Calcium.

Die anhydrischen Modifikationen des Calciumsulfats (Rohland) 7. 866. — Phosphoreszenz von wismuthaltigem Calciumsulfid (de Visser) 235. — Elektrolytische Darst. von Calcium (Goodwin) 865. — Beziehungen zwischen der Löslichkeit von Kalk bei Ggw. von Alkalien u. die Kaustifizierung von Alkalicarbonaten (d'Anselme) 1050. — Gips und Anhydrit (Van't Hoff, Armstrong, Hinrichsen, Weigert u. Just) 1107. — Kohlensaurer Kalk (Meigen) 1411.

Barium.

Elektrolyse der Sulfide der alkal. Erden. Elektrolyse von Bariumsulfid mit Diaphragma (Brochet und Ranson) 14. 275. — Darst. des Bariums (Gunts) 235. — Basische Salze des Bariums (Gunts) 235. — Einw. von Ammoniakgas bei niederer Temperatur auf das Barium (Mentrel) 236. — Bariumamid und -nitrid (Guntz und Mentrel) 328. — Einw. einiger Gase auf Barium-Ammonium (Guntz u. Mentrel) 328. — Umkehrbare Reaktion der festen Systeme $BaCO_3 + K_2CrO_4$ und $BaCrO_4 + K_2CO_3$ (Pool) 483. — Kristallographische u. optische Eigenschaften des Bariumbromids (Dufet) 788. — Darst. krist. wasserfreien Jodats des Bariums und Strontiums (de Schulten) 789. — Gesetz der thermischen Konstanten u. Bildungswärme der Bariumverbb. (Tommasi) 822.

Magnesium.

Wellenlänge der Magnesiumlinie λ 4481 (Hartmann) 93. — Flammen- u. Funkenspektrum des Magnesiums (Eder) 279. — Verbrennung des Magnesiums (Christomanos) 328; (Pinnow) 706. — Einw. von metallischem Magnesium auf wss. Legg. (Roberts u. Brown) 822. — Magnesiumsuboxyd (Baborovský) 823. — Metallische Bogenspektra (Fowler und Payn) 1161. Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak bei Ggw. von Ammoniumsalzen (Treadwell) 1304.

Aluminium.

Löslichkeit des Aluminiums in Salpetersäure (Woy) 93; der Hydroxyde des Aluminiums, Berylliums u. Indiums in Ammoniak und Aminbasen (Renz) 823. — Verb. des Aluminiumsulfats mit Schwefelsäure (Baud) 982.

Cer.

Elektromotorisches Verhalten der Oxyde des Cers (Baur und Glaessner) 415. — Aktivierung des Sauerstoffs. Autoxydation der Cerosalze und die indirekte Autoxydation (Engler) 547. — Autoxydation der Cerosalze (Baur) 931.

Lanthan.

Atomgewichte des Lanthans (Jones) 329. 483.

Praseodym.

Absorptionspektren phosphorsäurehaltiger Didymsalzlegg. und über Didymorthophosphat (Waegner) 932.

Zirkon.

Komplexe Zirkonverbb. (Mandl) 1305.

Chrom.

Einw. fl. Ammoniaks auf Chromchlorid (Lang und Carson) 14. — Chromsilicide (Lebeau u. Figueras) 94. 707. — Oxydationsgeschwindigkeit von Jodkalium durch Chromsäure (Delury) 181. — Chromwolframdoppelcarbid (Moissan u. Kousnetzow) 570. — Rkk. in Eisensulfat-Jodkalium- u. chromsäurehaltigen Legg. (Benson) 707.

Eisen.

Die mit dem Rosten des Eisens verbundenen chemischen Rkk. (Dunstan) 14. — Kristallisation von Eisen (Roberts-Austen) 14. — Rosten des Eisens u. seine Passivität (Mugdan) 94. — Rosten von Eisen (Moody) 186. — Reduktion von Eisenverbb. unter dem Einfluss von Sonnenlicht (Van Itallie) 330. — Strontiumferrat (Eidmann u. Moeser) 415. — Einw. des Kohlenoxyds auf Eisen und dessen Oxyde (Charpy) 547. — Verb. des Eisensulfats mit Schwefelsäure (Recoura) 548. — Ferrischwefelsäure u. Ferrischwefelsäureäthylester (Recoura) 618. — Thermoelektrizität des Eisens u. der Stahle (Belloc) 824.

Zink.

Darst. von kristallisiertem Zink- und Kadmiumsulfit (Viard) 15. — Neue unbeständige Modifikationen der Zink- und Nickelsulfate (Fédoroff) 95. — Flüchtigkeit des Zinkoxyds (Doeltz und Graumann) 279. — Komplexe Ionen des Zinks u. Kadmiums (Euler) 1161. — Zus. des Zinkperoxyds (Kuriloff) 1161. — Komplexbildung (Abegg) 1306.

Thorium.

Verbb. des Thoriums (Rosenheim, Samter und Davidsohn) 330. — Radioaktivität von Thoriummineralien (Barker) 651. — Radioaktives Thor (Hofmann u. Zerban) 982.

Mangan.

Industrielle Siliciummangane (Lebeau) 707. — Manganperjodate (Price) 866. — Komplexes Doppelsalz der manganigen S. u. der Wolframsäure (Just) 1306.

Kobalt.

Carbonatopentamminkobaltsalze (Werner und Goslinger) 548.

Uran.

Einige basische Salze des vierwertigen Urans (Orloff) 484. — Binäre Verbb. des Urans (Colani) 707. — Uranylchlorid (Oechsner de Coninck) 824. — Wassergehalt des Kupferuranits (Buchholz) 1307.

Radium.

Gewisse Eigenschaften der Emanationen des Radiums (Crookes) 15. — Emanation des Radiums und dessen Diffusionskoeffizient in Luft (Curie und Daune) 95. — Atomgewicht des Radiums (Watts) 331. — Wirkung tiefer Temperaturen auf die Emanation des Radiums (Crookes und Dewar) 613. — Spektrum der freiwilligen Lumineszenz von Radium bei gewöhnlichen Temperaturen (Huggins u. Lady Huggins) 708. — Wärmeabgabe des Radiums (Runge u. Precht) 789. — Ultraviolettes Spektrum des Radiums (Crookes) 1162. — Verwandtschaft von Bromradium u. Brombarium in kristallographischer Hinsicht (Rinne) 1307.

Indium.

Indiumoxyd (Renz) 187.

Didym und Erbium.

Einfl. starker Verdünnung auf die Absorptionspektra stark konz. Lsgg. der Nitrate und Chloride von Didym und Erbium (Purvis) 1305.

Blei.

Darst. von ammoniakalischem Bleisuperchlorid (Seyewetz und Trawitz) 15. — Strahlung des radioaktiven Bleies (Korn u. Strauss) 96. — Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodblei in Wasser (Lichty) 96. — Anodenpotentiale bei B. von Bleicarbonat und Bleichromat (Just) 416. — Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid (Appelberg) 479. — Plumbisalze (Elbs und Nübling) 984. — Einw. der Weinsäure u. ihrer Salze auf schwefelsaures Blei (Reichard) 1107.

Quecksilber.

Form des aus Lsgg. ausfallenden Quecksilberjodids (Gernez) 97. 416. — Komplexbildung u. einige physikochemische Konstanten der Quecksilberhaloide (Sherrill) 97. — Quecksilberchlorid u. W. (Strömholm) 236. — Absorption des Lichtes durch Quecksilber und dessen Dampf (Strutt) 331. — Darst. u. Eigenschaften stark radioaktiven Gases von metallischem Quecksilber (Strutt) 332. — Verb. zweier Körper, die sich durch Temperaturerhöhung bildet, u. unter −79° zerfällt (Gernez) 652. — Quecksilbersulfür (Baskerville) 825. — B. von Mischkristallen zwischen Quecksilberchlorid- u. -jodid (Padoa u. Tribaldi) 1050.

Silber.

Ammoniakverbb. des Silbernitrats (Kurilow) 97. — Chromate mehrwertiger Metalle (Mayer) 98. — Silberammoniakbasen u. Silbercyanwasserstoffsäure (Euler) 187. — Einige Eigenschaften des kolloidalen Silbers (Chassevant und Posternak) 286. — Best. des elektrolytischen Äquivalents des Silbers (Pellat u. Leduc) 279. — Kolloidales Silber (Hanriot) 280. 548. 708. — Metallammoniakhydroxyde (Bonsdorff) 416. — Reduzierbarkeit einiger Metalloxyde durch Wasserstoff u. Kohlenstoffmonoxyd (Fay u. Seeker) 484. — Silber als reduzierendes Mittel (Hendrixson) 484. — Zersetzungen in cyankalischen Silberbädern (Jordis u. Stramer) 485. — Silberjodidnitrat u. Silberjodid (Fanto) 613. — Silber im Cyankalium des Handels (Friedrich) 633. — Silberhyponitrit (Divers) 825. — Komplexe Silberionen (Euler) 932. — Färbungen des allotropen Silbers (Blake) 1050. — Kolloidale Halogensilber (Lottermoser) 1107. 1307.

Kupfer.

Einwirkung von Jod auf durch kathodische Zerstäubung erhaltene Kupferhäutchen (Houllevigue) 332. — Rkk. zwischen gelbem Phosphor und Kupfer in wss. Lsg. (Straub) 332. — Cuproammoniumverbb. (Bouzat) 417. — Kupferchromat (Gröger) 614. — Kristallisierte Polysulfide von Schwermetallen (Hofmann u. Höchtlen) 984.

Wismut.

Leitfähigkeit kristallinischen Wismuts (Perrot) 16. — Darst. kristallinischer Wismutsalze (de Schulten) 615. — Wismutoxychlorid und -bromid (Herz) 867. — Wismutverbb. (Urbain und Lacombe) 1108. — Schmelzbarkeit der Gemenge von Schwefel u. Wismut (Pélabon) 1267. — Wismutoxyd (Guertler) 1268. — Wismut (Adie) 1309.

Polonium.

Polonium u. die induzierende Eigenschaft des Radiums (Giesel) 418.

Kadmium.

Doppelsalze des Jod- und Bromkadmiums (Eder) 867.

Molybdän.

Phosphormolybdänsäure (Levi und Spelta) 16. — Elektrolytische Reduktion von Molybdänsäureanhydrid u. Verbb. des Molybdäntrichlorids (Chilesotti) 652. — Phosphormolybdänsäure (Miolati) 789. — Kristallographische Form der gelben Molybdänsäure (de Schulten) 789. — Reduktion von Molybdän durch Zink und das Verhältnis von Wismut zum Molybdän im Wismutammoniummolybdat (Miller und Frank) 1213. — Hydrate der Molybdänsäure (Rosenheim und Davidsohn) 1309.

Wolfram.

Wolframbronzen (Engels) 1268.

Titan.

Titantetrafluorid (Ruff und Ipsen) 99. — Einw. von Titansäureanhydrid auf Natriumcarbonat (Smith) 1310.

Vanadin.

Verbb. des vierwertigen Vanadins (Koppel und Behrendt) 16; (Koppel u. Goldmann) 868. — Rkk. des Vanadins (Mitchell) 333. — Elektrolytische Darst. von Vanadin und seiner Verbb. (Gin) 549. — Verhalten der Vanadate in wss. Lsg. (Düllberg) 985. — Elektrische Leitfähigkeit von $VOCl_3$ in Wasser (Agafonoff) 1269.

Niob.

Perniobsäure (Melikoff u. Kasanetzky) 485.

Gold.

Wirkung organischer Stoffe auf die Ablagerung von Gold in Gängen (Maclaren) 18. — Fällung kristallinischen Goldes durch Formaldehyd (Averkieff) 188. — Kolloidales Gold (Blake) 1311.

Platin.

Platinverbb. (Bülmann u. Andersen) 18. — Elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen (Ruer) 237. — Oxydierbarkeit des Platins (Wöhler) 1162.

Ruthenium.

Darst. u. Eigenschaften eines Rutheniumsilicids (Moissan u. Manchot) 653. 868. — Konstitution des Kaliumruthenium-nitrosochlorids in wss. Lsg. (Lind) 1168.

Legierungen.

Kupfer-Magnesiumlegierungen (Boudouard) 100. 485. — Legierungen des Quecksilbers (Puschin) 708. — Zinnamalgame (Bakhuis-Roozeboom) 866. — Verlauf der Schmelzkurven fester Legierungen und Amalgame (Van Laar) 867. — Erscheinungen beim Erstarren von Antimon-Bleilegierungen und die dadurch verursachten Schwierigkeiten bei der Probenahme (Nissenson und Siedler) 868. — Eigenschaften der Aluminium-Zinnlegierungen (Anderson u. Lean) 1163. — Thomson-Effekt in den Legierungen von Wismut und Zinn (Laws) 1309.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbb. in Beziehung zu ihren Molekulargewichten u. -formeln (Henry) 19. — Oxydationen mittels Ozon (Harries) 188. 952. — Verf. zur Einführung einer bestimmten Zahl von Halogenatomen in fl. organische Substanzen (Marckwald) 609*. — Anorganische Additionsverbb. ungesättigter Substanzen (Sand) 1412.

Kristallographie.

Kristallographische Unters. des Hypnals (Chloralantipyrin) (Billows) 19. — Kristallform u. optische Eigenschaften einer neuen, dem Hypnal analogen organischen Substanz (Billows) 19. — Kristallographisch-optische Studien an binären Komplexen (Jaeger) 19. — Eine merkwürdige Erscheinung der Orientierung durch Auswalzen (Césaro) 418. — Kristallographische Unterss. einiger Benzolverbb. (Fels) 549. — Einige isomorphe Tripel-Thiocyanate (Blake) 550. 1052. — Kristallographische Beitst. an einigen synthetisch dargestellten Verbindungen (Jäger) 1051. — Unters. polymorpher Körper (Gossner) 1052.

I. Aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Leitfähigkeit und rückständige Ionisation des festen Paraffins unter dem Einfluß von Radiumstrahlen (Becquerel) 19. — Bromierung des Heptans (Wheeler) 100. — Langsame Oxydation von Methan bei niedrigen Temperaturen (Bone u. Wheeler) 89. 334. 653. — Konstitution der primären Dinitrokohlenwasserstoffe (Ponzio) 551. — Mechanismus der Verbrennung (Armstrong) 758. — Überführung des dem Isobutyraldol entsprechenden 1,3-Glykols in einen isomeren 1,4-Glykol (Mossler) 1234.

Äthylenchlornitrit (Henry) 20. — Formel des Trimethyläthylennitrosits, -nitrosats und -nitrosochlorids (Schmidt) 100. — Monobromtrimethyläthylennitrosat (2-Methyl-3-brom-3-nitrobutanol-[2]-nitrat (Schmidt u. Austin) 101. — Einw. von Stickstoffdioxyd auf Tetramethyläthylen (Schmidt) 102. — Nitroisobutylen (Bouveault u. Wahl) 237. — Anlagerung von Haloidwasserstoffen an Äthylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer Lsg. (Ipatjew u. Ogonowsky) 334. — Pyrogenetische Kontaktrkk. organischer Verbb. Neue Darst. von Äthylenkohlenwasserstoffen. Kontaktisomerisationen (Ipatjew) 335. 336. 1235. — Propylenderivate (Henry) 486.

Dibromacetylen, CBr ⋮ CBr (Lemoult) 102. 551. — Darst. von Carbiden u. Acetylenverbb. durch Einw. des Acetylens auf Alkali- und Erdalkalihydrüre (Moissan) 338. — Einw. von W. auf die Zers. der Alkalihydrüre durch Acetylen (Moissan) 868.

Alkohole.

Einw. der Alkohole auf zusammengesetzte Ester (Henry) 20. — Verhalten und Schmelzpunkt einiger organischer Substanzen bei sehr niedrigen Temperaturen (Carrara und Coppadoro) 615. — Verbrennungswärme einiger Alkohole der Fettreihe u. eines Oxims (Zuboff) 1415.

Gewinnung wasserfreien Alkohols aus Spiritus (Young) 167*. 869. — Verseifung der Ester durch unlösliche Oxyde bei Ggw. von W. (Swarts) 486. — Zers. des Äthylalkohols in Ggw. verschiedener Katalysatoren (Ipatjew) 616. — Nachw. von Methylalkohol im Gemisch m. Äthylalkohol (Haigh) 1215.

Gärungsamylalkohol (Kailan) 869. — Einw. von Kohlenstoffmonoxyd auf Natriumalkoholate allein u. bei Ggw. von Salzen der Fettsäuren (Beatty) 933.

Darst. primärer Alkohole aus den korrespondierenden SS. (Bouveault u. Blanc) 418.

Cholesterin (Mauthner u. Suida) 20. 1235; (Pickart und Yates) 21; (Schrötter) 21; (Windaus) 1417. — Abbau des Cholesterins (Diels u. Abderhalten) 935.

Einw. von Merkurisalzen auf ungesättigte Alkohole und Oxime (Sand u. Singer) 1413.

Pyrogenetische Kontaktrkk. organischer Verbb. Kontaktmetamerisationen (Ipatjew u. Leontowitsch) 338. 1236.

Propylenmonochlorhydrine (Henry) 22.

Chlorhydrin und Oxyd des Pentandiols (Possanner u. Ehrenthal) 551.

Glykol aus Isovaleraldehyd und Isobutyraldehyd (Jelošnik) 869. — Einw. von verd. Schwefelsäure auf den aus Isovaleraldehyd erhaltenen Glykol (Morgenstern) 870. — Darst. des normalen biprimären Dekamethylenglykols (Dekan-1,10-diols) durch Reduktion von Sebacinsäurederivaten (Scheuble) 1236.

Gewinnung von Glycerin aus Destillationsrückständen vergorener Massen, wie Schlempe u. dgl. (Sudre) 171*. — Einw. von Phosphortrichlorid auf Glycerin (Carré) 280; von Organomagnesiumverbb. auf Acetol u. dessen Ester (Kling) 1414.

Fettsäuren des Eierlecithins (Cousin) 552.

Verbb. der sechswertigen Alkohole mit den Mononitrobenzaldehyden (Simonet) 237. — Verb. der Mannits mit Paraldehyd (Meunier) 616. — Einw. der phosphorigen S. auf Mannit (Carré) 1053.

Mineralsäureester.

Phosphorige S. und ihre Derivate (Sachs u. Levitsky) 22. — Verseifung der Salpetersäureester (Vignon u. Bay) 237. — Esterifizierung der Wasserstoffsäuren (Villiers) 325. 544. — Darst. der Salpetersäure- u. Salpetrigsäureester (Bouveault u. Wahl) 338. 1110. — Anhydride von organischen SS. und Mineralsäuren (Pictet) 419. 1108. — Acetylchromsäure (Pictet u. Genequand) 419. — Gemischte Anhydride der Borsäure mit organischen SS. (Pictet u. Geleznoff) 420.

Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen der Alkyle und Säuren.

Organische Schwefelverbb. (Mittasch) 339.

Ester der Schwefelsäure u. Chlorsulfosäure (Bushong) 936. — Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Isoamylchlorid (Worstall) 1164.

Derivate des Taurins u. die Synthese der Taurocholsäure (Tauber) 985. — Einw. von Schwefelchlorür auf Malonsäureester (Wolff u. Ott) 1415.

Einw. von Selencyankalium auf Verbb. der Chloressigsäure (Frerichs) 103.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Bildungsweise des Tetranitromethans (Pictet u. Genequand) 421. — Nitromethan als Lösungsmittel (Bruner) 1164.
Darst. der Nitrolsäuren (Ponzio) 937.
Darst. von Aminbasen der fetten u. aromatischen Reihe durch elektrolytische Reduktion (Knudsen) 271*. — Aminomagnesiumphosphate: Methylamino- und Trimethylaminomagnesiumphosphat (Porcher u. Brisac) 839. — Acetylierung einiger ungesättigter Amine (Potocki u. Gwesdow) 339. — Aminomagnesiumarseniate: Methylamino- und Trimethylaminomagnesiumarseniat (Brisac) 340. — Versuch zur Einführung von Anilin u. Harnstoff in die Form von Amino-(Anilino- oder Ureo-)Magnesiumphosphat (Porcher u. Brisac) 840. — Oxydation des Ammoniaks und der Amine durch katalytische Einw. (Trillat) 870. — Synthese des Cholins (Krüger u. Bergell) 986. — Aliphatische Amine (Euler) 1165.
Einw. des Stickstoffdioxyds auf organische Magnesiumverbb. (Wieland) 421.

P-, As-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und metallorganische Verbb.

Einw. von Triäthylphosphin auf Äthylenchlorhydrin (Partheil u. Gronover) 986. — Normalpropylphosphin (Partheil und Gronover) 987.
Amphoterer Charakter der Kakodylsäure (v. Zawidski) 1165. — Verhalten der Kakodylsäure u. des Arrhenals im Marshschen App. (Vitali) 1416.
Einw. des Äthyloxalylchlorids auf gemischte organische Magnesiumverbb. (Grignard) 22. 1110. — Einw. von Methylamin auf Chromchlorid (Lang, Jolliffe) 22. — B. von Di- u. Hexamethylammoniumkadmiumchloriden (Lang) 23. — Art der Spaltung der gemischten Organomagnesiumverbb. (Grignard) 105. 1110. — Einw. des Acetylens auf Cäsiumammonium- u. Rubidiumammonium (Moissan) 105. — Neue Klasse halogenhaltiger organischer Zinnverbb. (Pope u. Peachey) 106. 552. — Pentamminnitrosokobaltsalze (Sand u. Genssler) 340. 1417. — Monomethylzinnverbb. (Pfeiffer u. Lehnardt) 988. — Metallorganische Verbb. der Magnesiumgruppe (Werner) 1166. — Äthersäure von Halogenverbb. des Magnesiums (Menschutkin) 1287.

Aldehyde.

Stufenweise Synthese der Aldehyde (Bouveault u. Wahl) 553. — Umwandlung der Aldehyde und Ketone in Alkohole durch katalytische Hydrierung (Sabatier u. Senderens) 708. — Diphenaminverbb. der Aldehyde (Eibner) 790.
Einw. von Ammoniak auf Formaldehyd (Henry) 23. — Methylenhydroxylbromid (Henry) 709. — Wechselwirkung zwischen Formaldehyd u. Silbernitrat bei Ggw. starker Basen (Vanino) 1237.
Gleichzeitige Reduktion und Oxydation bei Alkoholen, Aldehyden u. Säuren (Köts) 825. — Gleichgewicht in dem System Acetaldehyd und Paraldehyd mit oder ohne molekulare Umlagerung (Bakhuis-Roozeboom) 1166.
Propargylaldehyd u. Phenylpropargylaldehyd (Claisen) 1311. — Oxydation des β-Oxypropionacetals (Harries) 1311.
Isoglucosamin (Maquenne) 1237.
Darst. des Crotonaldazins u. dessen Umlagerung in das 5-Methylpyrazolin (Hladik) 617.

Ketone.

Verbb. von Trichlor- u. tribromessigsauren Salzen mit Ketonen u. Aldehyden (Koboseff) 1238. — Merkuriverbb. aus Ketonen (Sand u. Genssler) 1238.
Einw. der gemischten Organomagnesiumverbb. auf die Amide. Darst. von Ketonen (Béis) 1110.
Methyl- u. Äthylacetoläther u. deren Derivate (Leonardi u. de Franchis) 281. — Einw. der Halogene auf carbonylhaltige Verbb. (Lapworth) 341. — Darst. von Aceton aus Acetaten (Wenghöffer) 978*.
Einw. der unterphosphorigen S. auf Diäthylketon u. Acetophenon (Marie) 553.
Pinakon aus Methylisopropylketon (Beaume) 23. — Einw. von Schwefelwasserstoff auf Methyläthylketon (Leteur) 281. — Richtung der Wasserabspaltung aus hochmolekularen sekundären Alkoholen (Thoms u. Mannich) 653. — Überführung des Nonylmethylketons in das isomere Oktyläthylketon (Mannich) 654. — Über 2-Aminoundekan u. 2-Aminononan (Thoms u. Mannich) 655. — Kondensation hochmolekularer aliphatischer Ketone zu Verbb. vom Typus des Mesityloxyds (Thoms und Mannich) 655. — Einige Nebenprodd. bei der Anilinfabrikation (Ahrens u. Blümel) 987.
Konstitution der Monosemicarbazone und Acetylhydrazone von 1,2-Diketonen (Diels u. Van Dorp) 938.
Triketone (Sachs u. Wolff) 939.

Säuren.

Verb. der Kohlensäure mit Kaliumhydrür (Moissan) 23. — Neutrale und saure Alkaliformiate. Löslichkeit der Salze

(Groschuff) 189. — Ameisensäure der Atmosphäre (Henriet) 282.
Substituierte Halogenamide (Francesconi u. de Plato) 24. — Flüchtigkeit wss. Lsgg. der Essigsäure (Chattaway) 342. — Chlorderivv. des Methylenchloracetats und -diacetats (Descudé) 342. — Kondensationen mittels Zinkchlorid (Descudé) 656. — Nitrosoorganische Anhydride (Francesconi u. Cialdea) 656. — Difluoressigsäure (Swarts) 709. — Darst. von Ureïden der Dialkylessigsäuren (von Niessen) 812*. — Darst. konz. Essigsäure aus Calciumacetat und Schwefeldioxyd (Behrens) 1226*. — Einw. von Chlor auf Bariumacetat (Colson) 1240. — Merkuriacetat und Essigsäureanhydrid (Sand u. Singer) 1240. — Chlorieren mit Sulfurylchlorid (Wohl) 1299*.
Derivate der Bleisäure (Colson) 422. — Darst. sekundärer Amide (Tarbouriech) 552. 712. — γ,γ',γ''-Trimethylbuttersäure (Moureu u. Delange) 487.
Verhalten tertiärer Stickstoffderivate mit einem negativen Rest gegen Bromcyan (v. Braun) 563.
Synthese der Capryl- und Pelargonsäure (Moureu u. Delange) 487.
Regelmäßigkeiten in der Zus. der niedrigst schmelzenden Mischungen anorganischer Salzpaare (Ruff u. Plato) 418.
Reduktion der Ester der Säuren mit komplexer Funktion (Bouveault u. Blanc) 710.
Einw. von Stickstoffperoxyd auf ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$. Einw. von N_2O_4 auf Akrylsäure (Egoroff) 342. — auf Crotonsäure, Isocrotonsäure und Crotonsäureäthylester (Egoroff) 554. — auf Methakrylsäure (Egoroff) 555.
Einige Additionsprodd. der Vinylessigsäure (Lespieau) 106. — Zus. des Allylcyanamids (Lespieau) 657.
Einw. von Magnesium und Kohlensäure auf Allylbromid. Eine neue Synthese der Vinylessigsäure (Houben) 825.
Oxydation von Ölsäuren durch Permanganat bei Ggw. geringer Mengen Alkali (Holde u. Marcusson) 826. — Verhalten der Ölsäure unter verschiedenartigen Oxydationsbedingungen (Marcusson) 1053. 1418.
Zus. der sogen. Elaïomargarinsäure (Kametaka) 657.
Behenolsäure (Hasse u. Stutzer) 1313. — Chlor- u. Bromoxybehensäuren u. ihre Umsetzungsprodukte (Warmbrunn und Stutzer) 1314.
Acetylensäuren, R·C ⋮ C·COOH (Moureu und Delange) 487. — Amylchlorakrylsäureester (Moureu u. Delange) 488.
Salpetersäureester der Oxysäuren (Duval) 343. 488. 1111.
Physikochemische Studien über aktive Milchsäure- u. Äpfelsäureester (Wassmer u. Guye) 1418.
α-Isopropyl- und α-Dimethyl-β-oxybuttersäure (Wogrinz) 237.
Synthese von Säuren der β-Oxyhydrosorbin- und Sorbinreihe (Jaworski) 555. — Einw. von Zink auf ein Gemisch von Crotonaldehyd und β-Brompropionsäureester (Jawovski) 556; von Zink auf ein Gemisch von Crotonaldehyd u. Bromisobuttersäureester (Jaworski) 556.
Basische Oxalate des Wismuts (Allan) 657. — Doppeloxalat von Wismut u. Kalium (Allan u. De Lury) 658; von Wismut u. Ammonium (Allan u. Phillips) 658. — Kondensation von Oxalsäureäthylester mit Äthylen- und Trimethylencyaniden (Michael) 711. — Darst. von Oxalaten der Alkalien aus den entsprechenden Formiaten (Elektrochemische Werke, G. m. b. H.) 777*. — Anlagerung von Kristall-HF an saure Oxalate und an saures Ammoniumtartrat (Weinland) 826. — Kinetik der Oxydationsprozesse mit Permanganat (Schilow) 941. — Anlagerung von Kristallfluorwasserstoff an Oxalate u. Ammoniumtartrat (Weinland u. Stille) 987. — Kryoskopische Unterss. von Oxalsäurelsgg. in Ggw. von Neutralsalzen (Fedoroff) 1240. — Verteilungskoeffizient von Oxalsäure zwischen W. und Äther in Ggw. von Neutralsalzen (Fedoroff) 1240. — Elektrische Leitfähigkeit von Oxalsäurelsgg. in Ggw. von Neutralsalzen (Fedoroff) 1241. — Oxalate des dreiwertigen Thalliums (Rabe und Steinmetz) 1241.
Synthese der α-Nitroester (Ulpiani) 343. — Verhalten einiger zweibasischer organischer Säuren bei hohen Temperaturen (Oechsner de Coninck) 712. — Zwischenprodd. bei Additions- u. Kondensationsrkk. des Malonesters (Staudinger) 943. — Anlagerung des Malonesters an das System CH=CH—CH=CH—CO (Staudinger) 944. — Einw. von Salpetersäure auf Dimethylacetessigsäuremethylester (Perkin) 1420. — Anwendung des Magnesiumamalgams in der organischen Chemie (Meunier) 1423.
Einw. organischer SS. auf die Leitfähigkeit der gelben Molybdänsäure (Grossmann u. Krämer) 106.
Elektrolytische Synthese der Glutarsäure (Vanzetti u. Coppadoro) 1053.
Synthese der α,α,γ-Trimethylglutarsäure, der cis- und trans-Modifikation der β-Oxy-α,α,γ-trimethylglutar- u. α,α,γ-Trimethylglutakonsäure (Perkin jun. und Smith) 190. 422. — Synthese der 2,2-Dimethylglutarsäure (Blaise) 282. 1315.
Darst. der Adipinsäure (Bouveault) 1424.

— Sekundäre Prodd. bei der elektrolytischen Darst. der Adipinsäure (Bouveault) 1424.
Darst. von α-Methyladipinsäure (Prjewalsky) 23. — Synthese der β-Methyladipinsäure (Noyes u. Cox) 1425.
Darst. von Glutakonsäureäthylester (Blaise) 1315. — Kondensation des Glutakonsäureäthylesters (Blaise) 1315. — Methylierung des Glutakonsäureäthylesters (Blaise) 1315.
Chemisch-physikalische Eigenschaften der Erdalkalisalze der Äpfelsäure (Cantoni u. Veratietti) 1315.
Einw. von Monochlortricarballylsäuremethylester auf Natriummalonsäureester u. Natriumacetessigester (Bertram) 1166.
Elektrolytische Reduktion ungesättigter Säuren (Marie) 107.
Citronensäure (Meyer) 1317. — Nachweis von Citronensäure (Merk) 1396.
Chitonsäure und Chitarsäure (Fischer und Andreae) 617.
Einw. von Chlorwasserstoff auf Brenztraubensäure (de Jong) 107.
Optisch-aktive Ester von β-Keton- u. β-Aldehydsäuren. Azoderivv. von Acetessigsäurementhylester (Lapworth) 23. 790. — Verbb. des Acetessigesters und Acetylacetons mit Metallchloriden (Rosenheim und Loewenstamm) 191. — Acetessigestersynthese (Hann u. Lapworth) 344.
Spaltung von Acetylensäuren durch Alkalien (Moureu u. Delange) 487. — Synthese nicht substituierter β-Ketonsäuren und β-Ketonsäureester (Moureu und Delange) 487. — Diäthylacetessigsäuremethylester (Grignard) 1111.
Isonitrosomalonsäureester u. ihre Umwandlung in Meroxalsäureester (Bouveault u. Wahl) 658. 1110. — Einw. des Stickstoffperoxyds auf die Isonitrosomalonsäureester (Bouveault u. Wahl) 1110.

Aminosäuren.

Kondensation der Aldehyde mit Cyanessigsäureester (Guareschi) 192. — Rk. des α-Cyanpropionsäureesters mit Benzaldehyd (Beccari) 713. — Kondensation des Cyanessigesters mit Zimtaldehyd und Piperonal (Piccinini) 713.
Betain (Staněk) 24.
Cholsäure (Beccari) 727. — Darst. der Glykocholsäure aus Rindergalle (Bleibtreu) 1242.
Einw. von Ammoniak auf ein Gemisch zweier α-Oxosäuren (Erlenmeyer jun.) 488.
β-Diäthylaminopropionsäureester (Flürscheim) 1317.
Cystin (Patten) 792. — Synthese des Cystins (Erlenmeyer jun.) 827.
Wirkungsweise des Trypsins (Schwarzschild) 344.
Darst. der Glutaminsäure aus den Melasseabfallaugen (Andrlík) 792. — Optisches Drehungsvermögen der Glutaminsäure (Andrlík) 1054.
Verhalten des β-Aminocrotonsäureesters (Euler) 1111.
Synthese von Derivaten der Polypeptide (Fischer) 344. 945. 1111; von Derivaten einiger Dipeptide (Fischer u. Otto) 344. — Derivate einiger Dipeptide und ihr Verhalten gegen Pankreasfermente (Fischer u. Bergell) 618.

Kohlehydrate.

Formalderivate der Zucker (Lobry de Bruyn u. Alberda Van Ekenstein) 108. — Alkylierung der Zucker (Burdie und Irvine) 346. 659. — Chemie der Zuckerarten (Werner) 488. — Unterscheidung der Zuckerarten (Votaček) 792. — Hydrolyse pentosanhaltiger Stoffe mittels verd. SS. u. mittels Sulfitfl., sowie Isolierung von Pentosen (Hauers u. Tollens) 1167. — Polyrotation der Zuckerarten (Roux) 1242.
Pflanzenschleime (Hilger) 1054.
Mutarotation von Glucose, verursacht durch SS., Basen und Salze (Lowry) 193. — Trimethyl-α-methylglucosid und Trimethyl-α-glucose (Purdie und Bridgett) 346. 659.
Gewinnung von Fruchtzucker oder Lävulose aus Zichorienwurzel (Nicolai) 538*.
Multirotation des Milchzuckers (Hudson) 557.
Glykolysierung von Biosen (Foerg) 488. — Ggw. von Maltose in Prodd. der Hydrolyse von Stärke durch SS. (Rolfe u. Haddock) 1319.
Melibiose (Loiseau) 1243.
Hydrolyse der Trisaccharide durch verdd. SS. (Wogrinz) 659.
Stachyose (Tanret) 347. 870.
Darst. von haltbaren Halogenstärkeverbb. (Eichelbaum) 169*. — Rückgang des Stärkekleisters (Maquenne) 557. — Hydrolyse von Stärke durch SS. (Rolfe u. Geromanos) 1318.
Konstitution der Nitrozellulosen (Vignon) 238. — Lösliche Zellulose (Vignon) 238.

Derivate der Kohlensäure.

Einw. von Ozon, H_2O_2 etc. auf Kohlenoxyd (Jones) 347. — Einw. von Ozon auf Kohlenoxyd (Waters) 348. — Zersetzungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds (Smits u. Wolff) 987.
Die spezifischen Wärmen der Kohlensäure u. des Isopentans (Dieterici) 557.
Formaldehydderivv. der Urethane (Conrad

u. Hock) 423. — Physikalisch-chemische Unterss. bei organischen Säureamiden (Konstitution der Nitrosoalkylurethane, der Säureamide, des Anthranils; Siedepunktsregelmäfsigkeiten bei Säureamiden, Analogie der Formyl- u. Nitrosamine) (Schmidt) 557. — Optisches Verhalten u. Konstitution der Nitrosoalkylurethane u. des Anthranils (Brühl) 1331
Darst. von Harnstoff durch Oxydation von Eiweifs mit Permanganat (Jolles) 109. — Einw. von Harnstoff u. Thioharnstoff auf Chromchloridhydrat (Pfeiffer) 193. — Oxydation stickstoffhaltiger Stoffe mit Kaliumpermanganat nach A. Jolles (Panzer) 423. — Darst. von Harnstoff durch Oxydation von Eiweifs mit Permanganat nach A. Jolles (Abderhalden) 559. — Oxydationsverss. an physiologisch wichtigen stickstoffhaltigen Substanzen (Jolles) 758.
Hydantoin u. Isomerien bei den Methylhydantoinen (Harries u. Weiss) 660.
Pseudodithiobiurete (Johnson) 870.
Thiuramsulfide und die Einw. von cyanwasserstoffsauren Salzen auf Disulfide (v. Braun u. Stechele) 559. — Thiuramdisulfide u. Isothiuramdisulfide (v. Braun) 561.
Guanidin (Korndörfer) 988.
Isomerie der Cyanverbb. (Wagner) 827.
Vanadinocyankalium $K_4VCy_6.3H_2O$ (Petersen) 194. — Neutralisationswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure (Chrétien und Guinchant) 348. — Verbb. der Ferrocyanwasserstoffsäure mit organischen Körpern (Chrétien u. Guinchant) 424. — Doppelcyanide des Zinks mit Kalium u. Natrium (Sharwood) 424. — Berliner- u. Turnbullsblau (Chrétien) 620. — Berlinergrün (Nicolaysen) 827. — Einw. des Jods auf die Blutlaugensalze (Matuschek) 1112. — Darst. von Cyaniden aus neben Blausäure auch Sauerstoff oder Stickoxyd enthaltenden Gasen (Tscherniac) 1151*. — Darst. reiner von Salzsäure freier Cyanwasserstoffsäure aus Cyaniden (Feld) 1298*. — Chemisches Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäuren (Prud'Homme) 1320. — Chem. Gleichgewicht zwischen Ferro- u. Ferricyankalium in Ggw. von Alkalien (Prud'Homme) 1320.
Einw. von cyansaurem Silber auf Säurechloride. Acetylisocyanat (Billeter) 1055. — Einw. von cyansaurem Silber auf Säurechloride. Benzoylisocyanat $C_6H_5.CO.N:CO$ (Billeter) 1056.
Doppel- u. Tripelthiocyanate von Cäsium, Kadmium u. Silber (Wells) 715. — Rubidium-Barium-Silberthiocyanate (Wells) 873. — Tetrarhodanatodiammindiaquochromisäure (Escales und Ehrensperger) 945. — Thiocyanate des Silbers und Kaliums u. ihre Löslichkeit (Foote) 1112.

Harnsäure und Derivate.

Oxydation des Trimethyluracils (Behrend u. Fricke) 349.
Darst. von CC-Dialkylbarbitursäuren (von Niessen) 778*; (Merck) 1483*.
Darst. von Thioxanthin aus Isoharnsäure (Boehringer & Söhne) 79*. — Darst. von Thioxanthin aus 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin (Boehringer & Söhne) 80*. — Darst. von Xanthin (Boehringer & Söhne) 474*.
Darst. von Kaffeïnäthylendiamin (Farbwerke) 403*. — Darst. von 8-Mono-, Di- u. Trichlormethylxanthinen (Boehringer & Söhne) 1484*. — Darst. von Tetrachlorkaffeïn (Boehringer & Söhne) 1485*.
Darst. von Chlortheophyllin (Boehringer & Söhne) 1086*.

II. Carbocyklische Verbindungen.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Oktomethylen.

Acetyltrimethylen (Harries) 282. — Pyrogenetische Kontaktrkk. organ. Verbb. Kontaktisomerisationen cyklischer Kohlenstoffverbb. (Ipatjew und Huhn) 337. 1243. — Verhalten von Trimethylenmethyljodid zu Ätskali (Demjanoff) 489. — Einige hydrierte cyklische Kohlenwasserstoffe (Eijkman) 989.
Einw. von salpetriger S. auf das 1,8-Oktomethylendiamin (Loebl) 620.
Fähigkeit der ω-ω-Paraffintetracarbonsäureester zur Ringschliefsung (Kötz) 758. — B. pentacarbocyklischer Verbb. (Kötz und Spiess) 758. — Tricarbocyklische Verbb. (Kötz und Stahmann) 759. — Spaltungserscheinungen in der Trimethylen- od. Cyklopropangruppe (Kötz) 761.
Umwandlung cyklischer Ketone in Pyrazolbasen (Wallach u. Steindorff) 1321. — Eine neue cyklische Base aus Methylheptanon (Wallach und Rhoussopoulos) 1324.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Verwendung von Permanganaten als Oxydationsmittel (Ullmann und Utzbachian) 283.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Synthesen von Benzolkohlenwasserstoffen durch Reduktion sauerstoffhaltiger Reste (Klages) 25. — Verhalten der Vinyl-

gruppe bei der Reduktion. Äthylierte Benzole (Klages u. Keil) 25. — Nitrierung der niedrig siedenden Fraktionen des galizischen Erdöls (Zalozieckl) 194. — Eine neue Synthese von KW-stoffen (Werner u. Zilkens) 349. — Neue Synthese von KW-stoffen mittels magnesiumorganischer Verbb. (Houben) 989; (Werner) 1324.
Substitution von Sauerstoff durch Fluor in Jodo- u. Jodosoverbb. (Weinland u. Stille) 990. — Einw. von Formaldehyd auf Bzl. (Nastjukoff) 1425.
Derivv. des m-Jodtoluols mit mehrwertigem Jod (Willgerodt und Umbach) 350. — Pyrogene Rkk. mittels des elektrischen Stromes. Das Verhalten des Benzylchlorids, Benzalchlorids u. Benzotrichlorids (Löb) 945. 1431.
Derivv. des p-Äthyljodbenzols mit mehrwertigem Jod (Willgerodt u. Bergdolt) 851. — Einw. nascierenden Acetylens auf Bzl. bei Ggw. von Aluminiumchlorid (Parone) 662.
Derivv. des p-Propyljodbenzols mit mehrwertigem Jod (Willgerodt und Sekerl) 353. — Laurol (De Maria) 566.
Amylbenzole (Klages) 1425.
Die bei Synthesen fermentartig wirkenden Verbb. des Aluminiumchlorids (Gustavson) 1113.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol in saurer Lsg. bei Ggw. von Formaldehyd (Goecke) 238. — Nitroderivv. des v-Tribrombenzols (Jackson und Fiske) 354. — Einw. von Alkali u. Alkoholen auf o-Chlornitrobenzol (Brand) 761. — Bedeutung des Kathodenmaterials bei der Reduktion des Nitrobenzols (Löb) 828.
Meta-Nitronitrosobenzol (Alway) 491. — Stickoxyd u. das Grignardsche Reagens (Sand u. Singer) 1414.
Diazotierung schwierig diazotierbarer Aminokörper (Seidler) 609*.
Übergang substituierter Aniline in Verbb. des Ammoniumtypus (Menschutkin und Simanowsky) 28. — Arylierung von α-Aminonitrilen (Badische) 81*. — Einw. von Aminen auf Derivv. des Trinitro-p-toluidins (Sommer) 238. — Darst. von Anilin und seinen Homologen aus den entsprechenden Nitroverbb. (Kuns) 813*. — Äthylanilinoxalat (Harries) 1324. — Existenz stereoisomerer Anile von W. v. Miller u. J. Plöchl (Eibner) 1427.
Einw. von m-Xylylenbromid auf primäre, sekundäre u. tertiäre Amine, sowie auf rhodan- u. cyansaures Kalium (Halfpaap) 28. — Thioharnstoffe der Phenylendiamine (Frerichs und Hupka) 109. — Dimethyldiphenylammoniumsalze (Gadomska u. Decker) 564. — Jodadditionsprodd. der stickstoffhaltigen organischen Basen (Vaubel) 564.
Intramolekulare Umlagerung bei den Halogenacetaniliden und ihre Geschwindigkeit (Blanksma) 241. — Darst. v. Phenylglycin und dessen Homologen (Basler Chem. Fabr.) 1098*.
Harnstoffoxime (Braun u. Schwarz) 1324.
Molekulare Umlagerung von Thiocyanacetaniliden in labile Pseudothiohydantoine u. die molekulare Umlagerung der letzteren in stabile Isomere (Johnson) 109. — Pseudothioharnstoff (Wheeler u. Jamieson) 662. — o-Dianisylthiodicyandiamin u. einige Derivv. derselben (Klut) 1169. — Neue gefärbte Klasse von Dithiourethanen (v. Braun) 1325.
Isomerie in Benzolderivv. (Orton) 194. 425. — Diazoniumazide $Ar.N_3$ (Hantzsch) 356. — Diazoniumfluoride (Hantzsch u. Vock) 356. — Rkk. zwischen Diazoniumsalzen u. Alkoholen (Hantzsch u. Vock) 357. — Reduktion von Diazoverbb. (Hantzsch und Vock) 357. — Atomwanderung bei Diazoverbb. (Hantzsch) 358. — Verseifungsprodd. der Diazoester (Euler) 489. — Zers. der Diazoester (Hantzsch) 990.
Intramolekulare Umlagerungen der Azoxybenzole (Knipscheer) 111.
Benzoylderivv. des Hydrazobenzols (Freundler) 359. 716. — Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd als Farbstoff (Vorländer) 793. — Anwendung des Pyridins zur Darst. einiger Amidoderivv. (Freundler) 1428.
Hydrazidine (Voswinkel) 490.
Einige Formazylfarbstoffe (Fichter und Fröhlich) 426. — Einw. des Phenylhydrazins auf die Alkylbromide u. -jodide (Allain-Le Canu) 716. 1115. — Einw. von Jod auf Benzalphenylhydrazon in Pyridinlsg. (Ortoleva) 1056. — Neue Derivv. der Isocyanate. Hydrochlorate von Carbonylhydrazinen (Acree) 1057.

S-, Se-, P-, As-, Sb- etc. Verbindungen und Phenylmetallverbindungen.

Siliciumverbb. (Dilthey) 30. 1057. — Phenylnatrium und Einw. von Na auf Ketone (Acree) 195. — Phosphorhaltige organ. Base (Lemoult) 427. — Phosphorsäureamidine (Caven) 663.

Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

Konstitutionsbest. bei Aminen mittels über-

manganssaurer Salze unter Anwendung der Sulfosäurederivate der Amine (Ginzberg) 828. 1243.
Darst. von Orthotoluolsulfochlorid (Fabr. de prod. chim. de Than & de Mulhouse) 79*. — Anlagerung von Kristallfluorwasserstoff an Salze von Sulfosäuren (Weinland u. Stille) 991. — Benzolsulfoperoxyd, $C_6H_5.SO_2.O.O.SO_2.C_6H_5$ (Weinland u. Lewkowitz) 992.
p-Toluolsulfinsäure (v. Meyer) 992. — Einw. der Benzolsulfinsäure auf aromatische Verbb. (Hinsberg) 1115. — Aromatische Disulfinsäuren (Tröger u. Meine) 1170.
Allyl-α-m-xylylsulfon (Tröger u. Hille) 1115. — Einw. aromatischer Amine auf Äthylendisulfochlorid u. über Vinylsulfonderivv. (Autenrieth u. Koburger) 1327.
Polythiosulfosäuren der Diamine (Green u. Perkin) 1328.
Konstitution der Merkaptursäuren (Friedmann) 1428.

Phenole und Phenoläther.

Abhängigkeit der Acidität der Phenole von ihrer Zus. und Struktur (Raikow) 717. — Ebullioskopisches Verhalten von Phenolen, Alkoholen, Oximen u. Säuren in Benzollsg. (Mameli) 873.
p-Chlor-o-nitroanisol (Reverdin) 111. — Darst. von 3-Chlor-4-amino-1-phenol (Chemische Fabrik Griesheim-Elektron) 320*. — Neues Dijodphenol (Brenans) 359. — Einw. des Schwefels auf Organomagnesiumverbb. (Wuyts u. Cosyns) 564; von Schwefel und Selen auf das Bromid des Phenylmagnesiums und α-Naphtylmagnesiums (Taboury) 620.
Konstitution der Nitrophenole u. Nitraniline (Hirsch) 242. — Löslichkeit der Pikrinsäure in Äther (Bougault) 565. — Entfernung von Pikrinsäureflecken (Bougault) 718. — Beziehungen zwischen Farbe, Zus. und Konst. der Alkalisalze der Nitrophenole (Frazer) 1115.
Aromatische Citrate und Tartrate (Anselmino) 565. — Citrophen und Apolysin (Anselmino) 565. — Flüssige Kristalle (Rotarski) 946.
Gleichzeitige B. isomerer Substitutionsprodd. des Benzols. Nitrierung der Mononitroanisole (Holleman) 198.
Anlagerung von Merkaptanen an Nitrile (Autenrieth u. Brüning) 1243.
Einw. von PCl_5 auf die aromatischen Äther des Glycerins (Boyd) 1058; von Salpetersäure auf Halogenderivv. von p-Alkylphenolen (Zincke) 1244.
Synthese eines Benzo-m-xylenols (Linari) 995.
Nitrosophenolfarbstoffe (Decker u. Solonina) 874.
Nitrierung des Acetylguajakols (Reverdin u. Crépieux) 428. 876. — Einfluſs von Alkalien auf die Entwicklungsgeschwindigkeit organischer Entwickler (Gurewitsch) 490. — Ultraviolette Absorptionsspektra der o-m- und p-Isomeren (Magini) 718. 1329. 1431.
Darst. von 1,2,3-Nitroresorcin (Kauffmann u. de Pay) 973*. — Kondensation von Phenolen mit Estern ungesättigter SS. (Ruhemann) 1059.
Nitrosierung mehrwertiger Phenole (Pollak) 829.
Einw. der Erdalkalien auf die Erdalkalisalze der Pyrogallolsulfosäuren (Delage) 31.
Darst. des Pentaoxybenzols (Wenzel und Weidel) 829.

Chinone.

Synthese der Chinole (Bamberger und Blangey) 31. — Verhalten paraalkylierter Phenole gegen das Carosche Reagens (Bamberger) 359.

Alkohole.

Reduktion des o-Nitrobenzylmethyläthers (Freundler) 1060.
Salze des d- und l-α-Phenyläthylamins (Hunter u. Kipping) 1061. — Primärer Phenyläthylalkohol (Grignard) 1117. — Anormale Fixierung des Trioxymethylens durch gewisse aromatische Organomagnesiumverbb. (Tiffeneau und Delange) 1117.
Tetraphenylbutandiol und seine Dehydratationsprodd. (Valeur) 566.
Darst. des Glykols aus Isobutyraldehyd und Cuminol und sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure (Schubert) 242.
Versuche über asymmetrische Synthese (Fischer u. Slimmer) 621.

Aldehyde.

Nitrosobenzaldehyde (Alway) 428. — Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften u. den Molekulargewichten von p- u. m-Nitrosobenzaldehyd (Alway u. Bonner) 718. — Einw. von Schwefelalkalien auf p-Nitrobenzylanilin (Alway u. Walker) 718. — p-Halogen-o-nitrobenzaldehyde (Sachs u. Kempf) 1172. — m-Azoxybenzaldehyd u. seine Analogen (Human u. Weil) 1269. — Einw. von Stickoxyden auf Oximidoverbb. (Mills) 1432. — Kondensation der Oxime mit Hydrazinen und Eigenschaften der Hydrazone (Reutt u. Pawlewski) 1432.
Orthotoluylaldehyde (Fournier) 1433.
Oxydation des Salicylaldehyds durch Organe u. Organextrakte (Abelous u. Aloy) 360.

Anile der Methoxybenzaldehyde und ihr Verhalten gegen Jodmethyl (Freund u. Becker) 58.
Aminovanillin (Sumuleanu) 31. — Nitrovanillin (Hayduck) 1378.

Ketone.

Einfluſs des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Ketonen mit Phenylhydrazin (Petrenko-Kritschenko u. Konschin) 491. — Einw. von saurem Kaliumsulfit auf Ketone (Petrenko-Kritschenko u. Kestner) 491. — Charakteristik der Ketonrkk. (Kldiaschwili) 492.
Elektrochemische Reduktion von m-Nitroacetophenon und m-Nitrobenzophenon (Elbs u. Wogrinz) 112.
Darst. von o-Nitrophenylmilchsäureketon (Soc. chim. des usines du Rhône anc^{t}. Gilliad, P. Monnet & Cartier) 1299*.
Thiobenzoylaceton (Vaillant) 243.

Säuren.

B. von Estersäuren (Wegscheider) 198; (Kahn) 719. — Einw. von Alkoholen auf gemischte Anhydride (Kahn) 719.
Iminoäther (Lander u. Jewson) 200. 437. — Molekulare Umlagerung von Iminosäureanhydriden (Wheeler u. Johnson) 361; von unsymmetrischen Acylamidinen in isomere symmetrische Derivv. (Wheeler, Johnson und McFarland) 830.
Esterifizierung der Benzoesäure mittels Diazomethan (Wegscheider und Gebringer) 507. — Nitrosobenzoesäureester (Alway u. Walker) 429. — o-Hydroxylaminobenzoesäureester (Bamberger u. Pyman) 996. — Einw. des Chloracetamids auf einige aromatische Amine (Lumière u. Perrin) 1117. — Die beiden isomeren Chloride der Orthosulfobenzoesäure (Remsen) 1118. — Metasulfaminbenzoesäuren (Frazer) 1122. — Kristallographische Charakteristik der stellungsisomeren nitrierten u. halogenierten Benzoesäurederivv. (Jaeger) 1173. — Chlorierung der Benzoesäure (Lossen) 1224*. — Rotation der Methylester der isomeren Chlorbenzoesäuren (Cohen und Briggs) 1329.
Spaltung der α-Benzylmethylessigsäure (Kipping u. Hunter) 668.
Synthese von Anisyloxypivalinsäure (Baidakowsky) 566.
Darst. von Alkyloxyalkylidenestern der Salicylsäure (Farbenfabriken) 1358*.
3,4-Dimethoxy-6-nitrosobenzoesäure (Sumuleanu) 32.
Verbb. zur Best. der Konstitution der Wismutgallussäure (Thibault) 248. — Einw. von Wismutoxydhydrat auf die der Gallussäure isomeren Säuren und seine Verb. mit Pyrogallolcarbonsäure (Thibault) 492. — Verbb. des Wismuts mit Tannin (Thibault) 621.
3-Nitrophtalylchlorid und dessen Verhalten gegen Ammoniak u. aromatische Amine (Chambers) 430. — Einw. der Natriumsalze zweibasischer Säuren auf Anilinhydrochlorid etc. (Dunlap und Cammer) 431. — Verhalten der Hemipinestersäuren gegen Hydrazinhydrat u. gegen Thionylchlorid (Wegscheider u. v. Rušnov) 492. — 3-Aminophtalimid (Kauffmann u. Beisswenger) 567. — Aminoderivv. der Phtalsäuren (Piutti u. Abati) 996. — Verhalten des $\Delta_{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylesters bei höheren Temperaturen u. in Ggw. von Palladiummohr (Knoevenagel und Bergdolt) 1129.
Phenylbernsteinsäure u. ihre Veresterung (Wegscheider u. Hecht) 622.
Eine eigenartige Isomerieerscheinung (Schroeter u. Meerwein) 947.
Hydrolyse von Mandelsäureäthylester durch Lipase (Dakin) 199. — Phenylglykolsäure (Oechsner de Coninck) 284. 1330.
Chemie und Pharmakologie des Haschisch (Fränkel) 199.
Konstitution der α-Oxolaktone (Erlenmeyer jun.) 482.
Kondensation von Acetylenestern mit AA. (Moureu) 664. — Kondensationsprodd. des Benzoylessigesters mit Benzaldehyd (Bertini) 1270.
Einw. von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester (Dimroth und Feuchter) 433. — Kohlenoxydspaltung des α-Brompropionylphenylessigesters (Dimroth u. Feuchter) 436.
Tautomerie der o-Aldehydsäuren (Wegscheider) 112.

Aminosäuren.

Aminosäuren (Sörensen) 33.
Reduktion des Orthonitroacetophenons (Bamberger und Elger) 35. — p-Aminobenzonitril (Bogert und Kohnstamm) 113. — Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anthranilsäure (Uhlfelder) 200. — Synthese des Phen-β-phenyl-α-oxymiasins (Pawlewski) 569. — Neue Bildungsweise von Diphenylaminderivaten (Ullmann) 664. — Darstellung am Sticktoff arylierter Anthranilsäuren (Farbwerke) 1097*; von Anthranilsäure und der an Stickstoff monoalkylierten Anthranilsäuren (Farbwerke) 1098*; von Sulfosäuren phenylierter u. naphtylierter Anthranilsäuren (Farbwerke) 1152*; von Anthranilsäure aus Sulfoanthranilsäure (Kalle & Co.) 1226*. — Anthranile (Bamberger und Elger) 1331.
Darst. von Phenylglycin-o-carbonsäure (Farbwerke) 80*. 81*. 610*; von Phenyl-

glycin-o-carbonsäure aus Sulfophenylglycin-o-carbonsäure (Kalle & Co.) 1485*.
Darst. der Benzolazodiphenylamin-o-carbonsäure und deren Homologen (Farbwerke) 1401*.
Substitutionsprodd. des Aminomalonsäureäthylesters (Curtiss) 720. — Einw. von Phenyl-i-cyanat auf organische Aminosäuren (Paal und Zitelmann) 1175. — Synthese einer Alkylaminoxybenzoylpropionsäure u. deren Verwendung zur Darst. von Succineïnfarbstoffen (Weinschenk) 1433.
Hippursäurenitril und einige substituierte Hippursäurenitrile (Klages u. Haack) 32.
Darst. des Phenylen-, bezw. Toluylen-p-diglycins (Farbwerke) 1036*.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Teerstyrole (Boes) 36. — Reduktion des ω-Nitrostyrols (Bouveault u. Wahl) 244. — Darst. u. Reduktion der Homologen des Nitrostyrols (Bouveault und Wahl) 244. — Styrolnitrosile. Neue Bildungsweise der untersalpetrigen S. (Wieland) 494.
Einige Homologe des Propenyl- und Butenylbenzols (Kunckell) 437. 948. — Propenylbenzol (Klages) 495.
Phenylpropargylidenchlorid (Charon u. Dugoujon) 569.

Phenole u. Phenoläther.

Rkk. von Merkuriacetat gegenüber Terpenen u. Verbb., die das Radikal C_3H_5 enthalten (Balbiano und Paolini) 1362. 1433. — Reduktion ungesättigter Phenoläther durch Natrium und A. (Klages) 1364.
B. eines 1,2-Dioxims durch Anlagerung von N_2O_3 an die Kohlenstoffdoppelbindung (Wieland) 1002.
Einw. von Brom auf Isoeugenol (Zincke u. Hahn) 1433.
Konstitution des Myristicins (Thoms) 1176.
Konstitution des Apiols (Thoms) 113.

Ketone.

Anlagerung von Malonester an α-β-ungesättigte Ketone und Säureester (Vorländer) 438.
Verbb. ungesättigter Ketone mit Säuren (Hoogewerff und Van Dorp) 284.
Addition von Chlorwasserstoff an Dibenzalaceton (Thiele und Straus) 495. — Additionsrkk. mit nitrosen Gasen (Wieland) 996. — Reduktion des Benzal-α-nitroacetophenons (Wieland) 1001. — Addition von SS. an α,β-ungesättigte Ketone (Vorländer u. Hayakawa) 1367.

Säuren.

Einw. von Alkalien auf Zimtsäuredibromid u. seine Ester (Sudborough u. Thompson) 114. — Derivv. der p-Sulfozimtsäure (Moore) 438. — Geschichte der Isozimtsäure (Michael) 721. — β-Bromzimtsäuren (Sudborough u. Thompson) 1369.
Entstehung und Umwandlung der Cinnamoylameisensäure (Erlenmeyer jun.) 496.
Phenylitakonsäure (Hecht) 496.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Oxydation des β-Methylcyklohexans (Markownikoff) 289. — Cyklohexan u. seine Chlorderivv. (Sabatier und Mailhe) 664. 1123.
Heptanaphtylen und seine Chlorhydrine, sein Oxyd und Chloroketon (Markownikoff und Stadnikow) 289.
Kohlenwasserstoffe der Cyklohexadienreihe (Harries u. Antoni) 244; (Crossley u. Le Sueur) 1061. — Phenylbuten (Harries und de Osa) 948.

Alkohole.

Äthylenoxyd des β-Cyklohexandiols und seiner Derivv. (Brunel) 570. 877. — Einw. von Ammoniak auf das Äthylenoxyd des β-o-Cyklohexandiols (Brunel) 665. 877; von Sauerstoff auf Organohalogenmagnesiumverbb. (Bouveault) 1437.

Aldehyde.

Hexahydrobenzaldehyd, Hexahydroacetophenon u. der korrespondierende sekundäre A. (Bouveault) 1437.

Ketone.

Einfluſs von Doppelbindungen auf das Drehungsvermögen der cyklischen Moleküle (Haller) 116. — Cyklische Ketone aus Chloroform und Phenolen (Auwers und Keil) 285. 1437. — Pulenon-[Trimethyl-(1,4,4)-hexanon-(5)] (Wallach u. Kempe) 1370.
1,5-Diketone (Knoevenagel) 363. — Einw. von Phenylhydrazin auf Benzylidenbisacetessigester (Knoevenagel) 364; von Ammoniak auf Cyklohexenone (Knoevenagel u. Erler) 365. — Kondensationsrkk. des Benzoylacetons mit Benzaldehyd

durch organische Basen (Knoevenagel u. Erler) 366. — Kondensationsprodd. von Acetylaceton mit Aldehyden (Knoevenagel) 367.
Synthese einer bicyklischen Ringverb. (Komppa und Hirn) 1372.

Säuren.

Hexamethylenoktocarbonsäure u. Cis- u. Transmodifikationen der Hexamethylentetracarbonsäure (Gregory und Perkin jun.) 201. 439.
α-Allyl- oder Propyl-δ-methyl-β-cyklopentanoncarbonsäureester (Haller und Desfontaines) 440.
Wirkung anorganischer Verbb. auf das Drehungsvermögen der Chinasäure (Rimbach u. Schneider) 570.
Hexasubstituierte 1,2-Dihydrophtalsäuren (Guareschi) 721.

Terpene, Kampfer und Harze.

Terpene.

Phellandren (Semmler) 116; (Kondakow) 949.
Thujen (Kondakow u. Skworzow) 245.
Neues p-Menthadiën aus Dihydrocarvylamin (Harries) 1062.
Zwei neue, mit dem Kampfolen und Kampfen isomere Kohlenwasserstoffe (Bouveault und Blanc) 287.
Chemie der Terpene. Oxydation des Pinens mit Chromylchlorid (Hendersen, Gray und Smith) 372. — Umwandlung von d-Pinen und Terpinhydrat (Denaro und Scarlata) 571. — Einw. des Broms auf Pinen bei Ggw. von W. (Genvresse u. Faivre) 571.
Einige Fenchylderivv. (Kondakow und Schindelmeiser) 722.
Die Sesquiterpene (Schreiner) 762. 1177.

Terpenalkohole.

Nerol (v. Soden und Treff) 877.

Terpenaldehyde und -ketone.

Kondensationen mit Citronellol (Rupe und Lotz) 877.
Darst. eines Cyklogeraniolenaldehyds (Farbwerke) 78*.
Oxydation des Menthons, Pulegons und β-Methylhexanons. Aktive und racemische Brenzweinsäure u. deren Anhydride (Markownikoff) 287.
Verhalten u. Konstitution des Menthenons (Wallach und Steindorff) 1373.
Pulegonnitrosit (Genvresse) 1003.
B. von Kampforyloxim und -anhydrid (Lowry) 201. — Sesquikampforylhydroxylamin, ein Prod. der Selbstzers. des Nitrokampfers. Kampforyloximanhydrid. β-Brom-α-nitrokampfer u. β- u. π-Bromkampforyloxim (Lowry) 665. — Silber- u. Quecksilberverbb. einiger Oxime und Umwandlung stereoisomerer Oxime (Francesconi u. Piazza) 878.
Addition von Cyanwasserstoff an kohlenstoffhaltige Verbb. (Lapworth) 372. 666.
Derivv. des Kampfers (Angeli, Angelico u. Castellana) 373. — Synthese in der Kampfergruppe mittels Magnesiumpulvers (Malmgren) 628. — Darst. isomerer quaternärer Salze (Barrowcliff u. Kipping) 1062.

Terpenbasen.

Rhodinamin (Bouveault) 1439.
Wanderung der Methylgruppe im Kampfermolekül (Blanc u. Desfontaines) 374.

Terpensäuren.

Sulfokampfylsäure und die isomeren α- u. β-Kampfylsäuren (Perkin jun.) 571. — Konstitution des Kampfers und seiner Derivv. (Bredt) 1128.
Neuere Verss. über Kampfocarbonsäure (Brühl) 36. — Sulfocampfolencarbonsäure (Harvey u. Lapworth) 38. 793. — Einfl. der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen gewisser Moleküle (Haller und Minguin) 374.

Ätherische Öle.

Neue ätherische Öle (Haensel) 574. — Öl der Corolla von Monarda Fistulosa (Beck) 627. — Öl der Blätter von Monarda Fistulosa (Brandel) 627. — Öl von Monarda Didyma (Brandel) 627. — Bestandteile des äther. Öles der Rinde von Cinnamomum pedatinervium (Goulding) 794. — Die ätherischen Öle (Hesse) 879. — Das ätherische Öl der Akazienblüten (Walbaum) 1063. — Ätherische Öle (Schimmel & Co.) 1124. — Vergleichende Unterss. über die in den Jahren 1901, 1902 und 1903 destillierten Neroliöle (Jeancard u. Satie) 1125. — Phenoläther des ätherischen Öles aus französischen Petersilienfrüchten (Thoms) 1176.

Harze.

Überwallungsharze (Bamberger u. Reneseder) 38. — Kautschukarten (Harries) 201. — Löslichkeit harter Kopale (Coffignier) 246. — Rimuharz (Easterfield u. Aston) 375. — Jahresbericht über wissenschaftliche Arbeiten aus dem Kautschuk- u. Guttaperchagebiet (Frank u. Marckwald) 628. — Malabar-Kino (Lühn) 628. — Ein neues Rohkautschukprod. von den

Hochebenen Mexikos (Frank u. Marckwald) 666. — Gurjunbalsam (Tschirch und Weil) 723. — Chemie des Kautschuks (Weber) 1008. — Abbau der Guttapercha (Tschirch) 1177. — Amerikanisches Kolophonium (Tschirch und Studer) 1178.
Konstitution der Abietinsäure (Tschirch u. Studer) 1179.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Dianisidin und 3,3'-Dichlorbenzidin (Cain) 38. — Benzidinisomerie (Tichwinsky) 1270. — Einw. von Zinkäthyl auf Diazobenzolchlorid. Äthylierung des Benzidins (Tichwinsky) 1271.
Schrittweise Synthese des Benzolringes (Delacre u. Gesché) 1378.
B. von Diphenylmethanderivv. aus Pseudophenolen u. verwandten Verbb. (Auwers) 290. — Substitution des Phenyls bei den Phenylmethanen, ihren Carbinolen und Chloriden (Schmidlin) 375.
Kondensationsprodukte des Tetramethyldiaminophenyloxanthranols mit Benzol, Toluol und Dimethylanilin (Haller und Guyot) 1180.
Wirkung des wasserfreien Eisenchlorids bei der Friedel-Craftsschen Rk. (Boeseken) 203. — Einw. von Zink auf Triphenylchlormethan (Norris) 204. — Einw. von Natrium auf Tetrachlorkohlenstoff u. Chlorbenzol; B. von Triphenylmethan u. Hexaphenyläthan (Schmidlin) 574. — Dibenzalaceton u. Triphenylmethan (Baeyer und Villiger) 879. — Die als Tetramethyldiaminobenzhydrol u. m-Äthoxybenzoesäure, deren Amid, Methylamid u. Dimethylamid entstehenden Triphenylmethanderivv. u. deren Oxydationsprodd. (Fritsch) 1440.
Dithiooxanil u. daraus entstehendes Nitril (Sabaneeff u. Rakowsky) 493.
Dreiwertiger Kohlenstoff (Löb) 946.

Basen.

Darst. von p-Nitroaminodiphenylamin (Schott) 973*. — Einwirkungsprodd. von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol auf verschiedene Basen (Reizenstein) 1063. — Chlorierung des p-Amino- und p-Oxy-o',p'-dinitrodiphenylamins mittels chlorsauren Natriums und Salzsäure (Reverdin und Crépieux) 1125. 1378. — Reduktion des 2,5-Dimethylbenzaldazins (Hartung u. Cohen) 1441.

Alkohole.

Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen für sich und in Ggw. von Palladiummohr (Knoevenagel u. Heckel) 1127; in Ggw. von Kupferpulver (Knoevenagel u. Heckel) 1128.
Magnesiumorganische Verbb. Einw. von Phosgen (Sachs u. Loevy) 111.
Chromogen der Oxytriphenylmethanfarbstoffe, Diphenylchinomethan (Bistrzycki und Herbst) 440. — p-Oxytriphenylcarbinol und seine Derivv. (Auwers u. Schröter) 883. — Berichtigung über Tribenzylcarbinol (Sachs u. Loevy) 950. — Einw. von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid (Schröter) 950. — Einw. von Chlorkohlensäureester auf Alkylmagnesiumhaloide (Houben) 1004.
o-Kresyldiphenylcarbinol u. sein chinoides Anhydrid (Bistrzycki u. Zurbriggen) 1374 — p-Oxytriphenylcarbinol (Bistrzycki u. Herbst) 1375.
Protokatechualdehydfarbstoffe (Liebermann) 1065.
Rkk. der Di- u. Triphenylmethangruppen (Vongerichten und Bock) 441.
Anomale Dispersion u. selektive Absorption von Fuchsin (Cartmel) 575. — Rosanilin und Pararosanilin (Schmidlin) 724.
Darst. von Tetrajodphenolphtaleïn (Kalle & Co.) 403*. — Konstitution der Phtaleïnsalze (Meyer u. Spengler) 1005.
Pyrophtalon u. seine Derivv. (von Huber) 39.
Eigentümliches Verhalten des Galleïns (Meyer) 118.

Aldehyde und Ketone.

Oxime der unsymmetrischen Ketone mit zwei gleichnamigen Kernen (Scharwin und Schorigin) 376. — Synthese der symmetrischen Dihalogenderivate des Benzophenons (Bodroux) 1441.
Verhalten des Benzoins bei höheren Temperaturen u. in Ggw. katalytisch wirkender Substanzen (Knoevenagel u. Tomaszewski) 1128.
Umlagerung des Acetophenon-o-benzoats in Dibenzoylmethan (Claisen u. Haase) 1442.
Chlor- und Bromdiphenacyle (Paal und Schulze) 496. — Joddiphenacyle (Paal u. Schulze) 499. — Ein Cyandiphenacyl (Paal und Schulze) 501. — Einw. von Silberacetat auf die Halogendiphenacyle (Paal u. Schulze) 501. — Synthese der symmetrischen Tribenzoylcyklotrimethylene (Paal u. Schulze) 502.

Säuren.

Darst. der Diaminomethyldiphenylcarbonsäure (Chem. Fabriken vorm. Weiler-Ter-Meer) 973*.

Darst. aromatischer Thiosäuren u. deren Amide (Ulpiani u. Ciancarelli) 1271.
Darst. der Diphenylamindi-o-carbonsäuren (Farbwerke) 1099*.
Kondensation von Benzil mit Resorcin (v. Liebig) 1008; (v. Liebig und Hurt) 1009.
Verhalten des sym. β-Diphenylbernsteinsäurenitrils bei höheren Temperaturen u. in Ggw. von Palladiummohr (Knoevenagel u. Bergdolt) 1129.
Einw. von Bromcyan auf Benzylcyanid (v. Braun) 725.
Labile und stabile Crotonlaktone (Erlenmeyer jun.) 575.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Derivv. des Indandions und Synthese des α-Diorthobenzylenpyridins (Errera) 950. 1181. — Einw. von Hydroxylamin auf Methenylbisindandion (Errera) 1272.
Derivv. des d-l-Methylhydrindamins und d-l-neo-Methylhydrindamins. Isomere Salze vom Typus $NH_2R_1R_2$ (Tattersall und Kipping) 41. 505. — Die 4 isomeren Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonate $NH_2R_1R_2$ (Kipping) 246. 504. — Isomere Verbb. vom Typus $NH_2R_1R_2$ (Kipping) 247. 505. — α-Amino-β-methylhydrinden (Kipping u. Clarke) 504. — Spaltung der α- u. β-Modifikationen des d-l-Hydrindamin-d-bromkampfersulfonats (Kipping) 504.

Naphtalingruppe.

Die bei dem Lösen von Naphtalin in verschiedenen Lösungsmitteln auftretende Wärmetönung (Forch) 575. — Spezifische Wärme der Lsgg. von Naphtalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Forch) 575.
Acetylierung einiger Aminoderivv. des Naphtalins u. Chinolins (Cybulsky) 48. — Darst. von blauen Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe (Maron) 779*; des 4,5-Dinitro-1-naphtylamins (Badische) 1097*. — Isomere Aminoamidine der Naphtalinreihe (Meldola, Eyre und Lane) 1443.
Dibromnaphtalsulfosäure (Bargellini) 725.
Darst. einer Quecksilberverb. der β-Naphtoldisulfosäure (Akt.-Ges. für Anilinfabr.) 473*; einer Quecksilberoxychloridverb. (Akt.-Ges. für Anilinfabr.) 474*. — Kondensationen in Ggw. von Metallen und ihren Chloriden (Bakunin) 831.
Einige Derivv. und Kondensationsprodd. des β-Oxy-α-naphtaldehyds (Helbronner) 835.
Die beiden isomeren β-Oxynaphtoesulfosäuren L u. S. Konstitutionsnachweise mittels der „Sulfitverfahren" (Bucherer) 42. — Fluoreszenz des Naphtalsäureanhydrids und seiner Derivv. (Francesconi u. Bargellini) 1181.
Derivate des α- und β-Naphtocumarins (Bartsch) 376.
Einw. des Phosphors durch organische Verbb. (Wichelhaus) 885.
Merkwürdiger morphologischer und physikalischer Isomorphismus der Substanzen Acenaphten und Acenaphtylen (Billows) 44.
Dekacyklen (Trinaphtylenbenzol) ein neuer hochmolekularer, aromatischer KW-stoff u. Dinaphtylenthiophen, ein roter Thiokörper (Dziewónski) 1445.
Abkömmlinge des β-Naphtalinindigos (Wichelhaus) 118.
Bensnorcaradiëncarbonsäure (Buchner u. Hediger) 1273. — Diazoessigester und Toluol (Buchner u. Feldmann) 1274.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

9-Nitrophenanthren u. dessen Reduktionsprodd. (Schmidt und Strobel) 505.
Disymmetrisches Tetramethyldiaminodiphenylenphenylmethan und daraus entstehender Farbstoff (Guyot u. Granderye) 761. — Derivv. von Fluoren (Smedley) 1129. — Benzoylfluoren (Perrier) 1275; (Goldschmiedt) 1276.
Darst. und Eigenschaften der zwei Tetraalkyldiaminodiphenylanthrone (Haller u. Guyot) 44.
Studien und Synthesen in der Reihe des Naphtacenchinons (Deichler und Weizmann) 442.
Kondensation von Anthrachinon mit Phenolen (Scharwin u. Kusnezoff) 378. — Chinondiketone (Oechsner de Coninck) 666.
Darst. von Mononitroderivv. der α-Alphylidoanthrachinone (Farbenfabriken) 80*. — Einführung primärer aromatischer Aminreste in Anthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 83*. — Darst. stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 84*. — Azofarbstoffe, welche sich vom α-Aminoanthrachinon ableiten (Lauth) 1376.
Darst. einer Dibromaminoanthrachinoncarbonsäure (Farbwerke) 169*; von 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon (Farbenfabriken) 475*; von monoalkylierten Aminoanthrachinonen (Farbenfabriken) 750*; von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe (Farbwerke) 778*; Darst. von von Halogenderivv. tertiärer Basen der

Anthrachinonreihe (Farbenfabriken) 1351*.
Indanthren (Kaufler) 44. — Darst. von Farbkörpern in Pulverform aus Alizarin- oder anderen Beizenfarbstoffen (Knapstein) 472*. — Einige Derivate des Chrysazins und Hystazarins (Schrobsdorff) 885. — Einige Chrysazinderivv. (Wölbling) 886. — Darst. von Oxyanthrachinonen aus den entsprechenden Nitroderivv. (Farbenfabriken) 1099*; von arylierten Oxyanthrachinonen (Farbenfabriken) 1100*. — Indanthren und Flavanthren (Scholl) 1276. 1446; (Scholl und Berblinger) 1278.
Darstellung von Dinitroanthraflavinsäure- u. -isoanthraflavinsäuredialkyläthersulfosäuren (Farbwerke) 404*.
Darst. von o-Methoxyanthrachinonsulfosäuren (Farbwerke) 1037*. — „Rotverkochen" der Diaminoanthrachrysodisulfosäure (Stohmann) 1130. — Darst. von neuen Oxydationsprodd. des Chinizarins (Farbenfabriken) 1299*.
Darst. von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe (Farbwerke) 1227*.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Synthese von Glucosiden (Mills) 1446.
Cyklamin (Plzák) 119. — Karakafrucht (Easterfield u. Aston) 379. — Gewinnung von Saponin aus Rofskastanien (Weil) 858*. — Acocantherin (Faust) 886. — Solanin (Hilger u. Merkens) 1066; (Zeisel u. Wittmann) 1376. — Quillajasäure (Hoffmann) 1130. — Saponin der Lychnis flos cuculi (Süss) 1130.

Bitterstoffe.

Euphorbon (Ottow) 119.
Einw. der salpetrigen Säure auf die Oxime der Reihe des Santonins. Santolsäure (Francesconi u. Ferrulli) 44. — Unters. einiger vom Kap stammender Aloesorten (Aschan) 725. — Konstitution einiger Derivate des Santonins (Francesconi) 951; (Wedekind) 1183. — Einw. des Lichts u. der Alkalien auf Santonin u. seine Derivv. (Francesconi und Maggi) 1182. — Identität der Larixinsäure Stenhouses mit Maltol (Peratoner u. Tamburello) 1280. — Einw. der Salzsäure auf Artemisin (Bertolo) 1376. — Parasantonin und Parasantonsäure (Francesconi) 1066. 1377. 1446.

Farbstoffe, natürliche.

Umwandlungsprodukt der Muttersubstanz des Brasilins (v. Kostanecki u. Lloyd) 379. — Gefärbte Umwandlungsprodd. des Brasilins (v. Kostanecki u. Lloyd) 381. — Naphtalin aus Umwandlungsprodd. des Hämatoxylins (v. Kostanecki u. Rost) 382. — Brasilin u. Hämatoxylin (Herzig und Pollak) 443. — Phenolfarbstoffe (Perkin) 666. — Hämocyanin u. Hämerythrin (Kobert) 1067.
Kristallographisch-optische Unterss. einiger Flechtensäuren (Kappen) 120.

III. Heterocyklische Verbindungen.

Furfurangruppe.

Einw. von Epichlorhydrin auf die Na-Verbb. der Acetondicarbonsäureester (Haller u. March) 507.
Derivv. der Aminobrenzschleimsäure und des Furfuranamins (Marquis) 292. — Derivv. und Oxydationsprodd. der Nitrobrenzschleimsäure (Marquis) 1069.

Thiophengruppe.

Binaphtylenthiophen u. Trinaphtylenbenzol (Rehländer) 46.

Pyrrolgruppe.

Nitropyrrole (Angeli u. Angelico) 121.
Oxydation des asymmetrischen Dimethylpyrrols (Plancher u. Cattadori) 508.
Synthesen von Trialkylpyrrolmonocarbonsäureverbb. (Korschun) 1281. — Synthese von 1,3,5-Trimethylpyrrol-3-monocarbonsäureester (Korschun u. Trefiljeff) 1281; des 2,5-Dimethylpyrrol-3 monocarbonsäureäthylesters (Osipoff u. Korschun) 1281.
Pyrrolidin-β-carbonsäuren (Pauly u. Hültenschmidt) 1183; (Pauly) 1378. — Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure (Pauly und Hültenschmidt) 1187.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

Einige 1-Acylcumarone u. die Aufspaltung des 1-Acetocumarons (Stoermer und Schäffer) 832.
Synthese des Cumarans (Hydrocumarons) und seiner Homologen (Stoermer und Göhl) 833.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Indolinone (Schwarz) 887.
Darst. von Indoxyl, bezw. dessen Derivv. u. Homologen (Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler) 271*; aus Formylmethylanthranilsäure (Farbwerke) 1225*.

Benzoylierung des Isatins, Indigos und Anthranils (Heller) 884.
Addition von Alkali an Indigkarmin (Binz und Walther) 122. — Oxydation des Harnindoxyls zu Indigotinfarbstoffen (Maillard) 248. — Darst. von Indigodisulfosäure u. Indigo (Kalle & Co.) 272*. Theorie der Indigoreduktion (Binz) 575; (Haber) 669. — Zus. der Indigofarbstoffe (Maillard) 628. — Farbstoffnatur des Indigos (Heller) 726.
Darst. von Bromindigo (Farbwerke) 779*. 1153*. — Verb. des Formaldehyds mit dem Indigo (Heller) 835. — Darst. eines Tetraoxyindigos (Hayduck) 887.

Azole.

Neue Methode der Pyrazolsynthese (Moureu u. Brachin) 122. — Darst. von Dimethyl- u. Diathylaminodimethylphenylpyrazolon (Farbwerke) 777*. — Anilopyrin und Phenylmethylanilinopyrazol (Michaelis u. Hepner) 1188. — 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-iminopyrin (Stolz) 1189.
Verhalten des Nitrosoantipyrins gegen Hydrazine (Knorr und Müller) 249. — Phenylmethylpyrazolonazobenzol von L. Knorr (Eibner) 1009. — Darst. von alkylierten 4-Amino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolonen (Farbwerke) 1225*. — 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-azobenzol (Michaelis u. Leonhardt) 1378.
Benzol-o-azobenzylalkohol und seine Umwandlung in Phenylindazol (Freundler) 628.
Diketone und Tetraketone aus p-Aminoacetophenon (Bülow u. Nottbohm) 951.
Direkte Synthese des α-Phenylbenzimidazols (Pawlewski) 204.
Oxydation des Orthoaminobenzaldehyds u. seine Beziehungen zum Benzoxazol (Bamberger) 382.
Chrysean (Hellsing) 1378.
Substituierte Rhodaninsäuren u. ihre Aldehydkondensationsprodd. (Andreasch und Zipser) 836.
Einw. von Brom auf aromatische Thioharnstoffe (Hugershoff) 1069. — Identität der Thiocarbizine mit den Thiazolen (Hugershoff) 1071.
Darst. von Phentriazolen (Elbs u. Keiper) 204. — Synthese von Triazolen mittels Natrium u. Nitrilen (von Walther und Krumbiegel) 250.
Konstitution des Phenylurazols. Rkk. mit Diazomethan (Acree) 1071. — Diazoanhydride u. 1-Amino-1,2,3-triazol (Wolff u. Hall) 1380.
Überführung von Hydrazinderivv. in heterocyklische Verbb. (Stollé) 794.

Pyrone und Pyrane.

Neue Körper der Pyranreihe (Fosse und Robyn) 383.
Synthesen in der Flavon- und Chromongruppe (v. Kostanecki) 292. — 3,4-Dioxy-β-methylchromon (Blumberg u. von Kostanecki) 384.
2-Phenyl-7-oxy[-1,4-benzopyranol]-4-carbonsäure u. das aus ihr entstehende α-Lakton (Bülow u. Wagner) 294. — Chinoide Benzopyranolabkömmlinge aus 3,5-Dimethoxybenzoylacetophenon (Bülow u. Riess) 576. 1381.

Pyridingruppe.

Verbb. des Goldchlorids mit Pyridin (François) 384; von Metallhaloiden mit organischen Basen (Renz) 578. — Wismutchloridpyridin (Hauser u. Vanino) 1382. — β-Benzylpyridin u. seine Derivv. (Tschitschibabin) 837. — B. von β-Pyridinhomologen bei der Rk. von Ladenburg (Tschitschibabin) 837.
Kondensation des α,α'-Lutidins mit Aldehyden (Werner) 46. — Die im schottischen Schieferöl enthaltenen Basen (Garrett u. Smythe) 205. 443. — Asymmetrischer Stickstoff (Ladenburg) 1382.
Esterbildung und Betaine (Meyer) 47. — Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylesters bei höheren Temperaturen u. in Ggw. von Palladiumrohr (Knoevenagel u. Fuchs) 1129.
Best. der Struktur der Apophyllensäure (Kirpal) 888.
Methylbetain der Papaverinsäure (Goldschmiedt u. Hönigschmid) 1281.
Hantzschsche Dihydropyridinsynthese und deren Erweiterungen (Knoevenagel) 567.
Partielle Racemie (Ladenburg und Bobertag) 123. — Piperidinphenylurethane (Bouchetal de la Roche) 629.
α-Piperidylessigsäure u. Kondensation von γ-Pikolin und von α-α'-Dimethylpyridin mit Formaldehyd (Königs und Happe) 889. — Einw. des Äthoxymethylenacetessigesters auf Monoalkylcyanacetamide (Errera u. Labate) 1282.

Chinolingruppe.

Kondensation von Chinaldin und Lepidin mit Aldehyden (Loew) 48. — Phtalone (Eibner) 205. — Acetonylnitromekonin und die Reduktion desselben (Book) 443.
Nitrochinolone u. Nitrocarbostyrile (Decker u. Stavropoulos) 444. — 2,4-substituierte 7-Oxychinoline (Bülow u. Issler) 669.
Chinolinsynthese aus Dinitrilen (v. Walther) 251.

Einw. von Alkalien auf die Oxydihydrobasen (Decker) 726.
Synthesen in der Isochinolinreihe (Fritsch) 1447.
α-Benzylisochinolin (Rügheimer) 1074.
Darst. von leicht löslichen Salzen des Benzoflavins (Farbenfabriken) 84*. — Thioakridon u. Selenakridon (Edinger u. Ritsema) 445.
Darst. von am Methankohlenstoff methylierten Akridinfarbstoffen (Gesellschaft für chem. Ind.) 476*; phosphinähnlicher Akridinfarbstoffe (Farbwerke Mühlheim, vorm. A. Leonhardt & Co.) 813*.

Pflanzenalkaloide.

Nikotin (Kippenberger) 123. — Sparteïn (Moureu u. Valeur) 671.
Darst. der Brommethylate u. Bromäthylate von Alkaloiden der Tropeïn u. Scopoleïngruppe (Merck) 1225*.
Pasteursche Umlagerung (Skraup) 297. — Alkaloidverbb. mit Ferrocyan-, Ferricyan-, Rhodan- und Nitroprussidwasserstoff (Greshoff) 385. — Sterische Behinderung (Skraup) 578. — Doppelhalogenide des Tellurs mit Alkaloiden (Lercher u. Titus) 671. — Umlagerung des Cinchonicins (Skraup und Egerer) 1283.
Cotarnin (Freund u. Becker) 49. — Apocodeïn und Piperidocodid (Vongerichten u. Müller) 53. — Einw. hoher Temperaturen auf Alkaloide beim Schmelzen derselben mit Harnstoff, Narkotin und Hydrastin (Frerichs) 447. — Opiumbasen (Hesse) 838. — Konstitution des d-Lupanins von Lupinus albus (Soldaini) 839. — Oxydationsprodd. des Codeïns (Ach u. Knorr) 952. — Morphin. Überführung des Codeïns in Thebenin, Morphothebain u. Methylthebaol (Knorr) 953. — Antimonylapomorphin (Wangerin) 1449. — Schwefelantimonverb. des Apomorphins (Wangerin) 1449.
Alkaloide von Adlumia cirrhosa (Schlotterbeck u. Watkin) 447. — Alkaloide der Angosturarinde (Beckurts und Frerichs) 1010. — Avenin (Weiser) 1075. — Yohimbin (Siedler) 1131. — Alkaloide von Dicentra formosa (Heyl) 1284.

Azine.

Elektrolytische Reduktion von Pheno- und Naphtomorpholonen (Lees u. Shedden) 447.
Naphtophenoxazinderivv. (Fischer u. Hepp) 205.
Feste Lsgg. und Isomorphismus (Padoa) 207.
Pyridazinderivv. Dimethylpyridazindicarbonsäureester (Paal u. Koch) 727.
Übergang von der Phtalasin- zur Pyridazinreihe (Gabriel) 1191.
Einw. von Ammoniak u. organischen Basen auf die Äthylester der Olefindicarbonsäuren u. Olefin-β-ketocarbonsäuren (Ruhemann) 54. — Derivv. des Pyrimidins (Byk) 208. — Einige Umsetzungen des 2,4,6-Trichlorpyrimidins (Büttner) 448. — Einw. des Formaldehyds auf Nitromalonester u. Nitromalonamid (Ulpiani und Pannain) 578. — Darst. von 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin (Farbenfabriken) 859*. — Pyrimidin u. methylierte Pyrimidine (Gabriel und Colman) 1192.
Einw. von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure auf Nitroaminobenzyl-p-nitranilin (Stillich) 1131. — 3,5-Dibrom-2-aminobenzoesäure, deren Nitril u. die Synthese von Chinazolinen aus dem letzteren (Bogert u. Hand) 1193.
Darst. von Arylderivv. alkylierter Isorosinduline (Cassella & Co.) 170*. — Oxydation des Rosindons u. Naphtophenazins mit Chromsäure (Fischer) 1382.
Darst. von Alkylderivv. der Fluorindine u. Isofluorindine (Cassella & Co.) 84*.
Einige neue Cyanurverbb. (Diels u. Liebermann) 955.

Eiweisskörper.

Darstellung und Konstitution des Histidins (Fränkel) 55; (Kossel) 581; Weigert) 581. — Nukleoproteïde des Pankreas, der Thymus u. der Nebenniere mit besonderer Berücksichtigung ihrer optischen Aktivität (Gamgee u. Jones) 123. — Peptone (Siegfried) 209. — Antipeptone (Müller) 210. — Pepsin-Fibrinpepton (Borkel) 211. — Gewinnung von entfärbten, geruch- und geschmacklosen Eiweifsstoffen aus Blut mittels Wasserstoffsuperoxyd (Jolles) 230*. — Antialbumid und die Antigruppe im Eiweifsmolekül (Rotarski) 252. — Einw. von Jodbromid auf eiweifsstoffhaltige Substanzen und organische Stickstoffbasen (Mouneyrat) 296. — Brechungskoeffizient der Eiweifskörper des Blutserums (Reiss) 385. — Darst. u. Analyse einiger Nukleïnsäuren. Pyrimidinbase der Lebernukleïnsäure (Levene) 449. 581. 1284. — Hydrolyse des Eiweifses (Siegfried) 579; des Kaseïns und Seidenfibroins durch Säuren (Fischer) 580. — Verdauung einiger Eiweifskörper durch Pankreasfermente (Fischer und Abderhalden) 580. — Spaltung der Hefenukleïnsäure durch Bakterien (Schittenhelm und Schröter) 581. — Protamine (Kossel) 672. — Salzproteïnverbindungen (Fano u. Enriques) 676. — Abscheidung von stickstoffhal-

tigen Substanzen u. Fett aus Mais oder dessen Rückständen unter Gewinnung eines einheitlichen Eiweifsstoffes (Douard u. Labbé) 752*. — Darst. von Eiweifs aus eiweifshaltigen Materialien (Finkler) 753*. — Der Begriff „Eiweifskörper“ (Panzer) 840. — Fällungsgrenzen einiger pflanzlichen Proteïne mit Ammoniumsulfat (Osborne u. Harris) 890. — Spezifische Drehung einiger pflanzlichen Proteïne (Osborne u. Harris) 891; einiger Albumine u. deren Derivv. (Panormoff) 1284. — Globuline der englischen Walnufs, der amerikanischen schwarzen Walnufs u. der Butternufs (Osborne u. Harris) 891. — Oxydation der Thymusnukleïnsäure mit Calciumpermanganat (Kutscher und Seemann) 957. — Konstitution des Tryptophans u. die Wirkung der Bakterien auf letzteres (Hopkins u. Cole) 1011. — Thymonukleïnsäure (Kostytschew) 1285. — Plasteïn aus kristallisiertem Ovalbumin u. Verhalten der Plasteïnalbumosen zur Magen- und Dünndarmschleimhaut des Hundes (Kurajeff) 1384.

Optische Aktivität des Hämoglobins und des Globins (Gamgee u. Hill) 123. — Sauerstoffkapazität des Blutfarbstoffes (Hüfner) 449.

B. von Guanidin bei Oxydation von Leim mit Permanganaten (Kutscher u. Zickgraf) 211. — Glucothionsäure aus dem Tendomucin (Levene) 450. — Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine (von Schroeder) 795. — Darst. von Leim (Rheinische Gelatine-Werke u. Arens) 815*. — Einfluss der Calciumsalze auf das Festwerden der bei 120° sterilisierten Gelatine (Rousseau) 892. — Sehnenglutin (Sadikoff) 957. — Knorpelglutine (Gluteïne) (Sadikoff) 958. — Gewinnung von Gelatine (Cormack und Lowson) 1403*.

Darst. der Guanylsäure (Bang u. Raaschou) 385.

Gallenstoffe.

Ein neuer Farbstoff in der Rindergalle (Loebisch u. Fischler) 581.

Chorionin u. Chorioningehalt der Seidenspinnereier (Farkas) 1075.

V. Physiologische Chemie.

Chemische Individualität und chemische Mifsbildungen (Garrod) 450. — Ätherextraktionsapparat (Kutscher u. Steudel) 1450.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Anwendung niederer Temperaturen zum Studium biologischer Probleme (Macfadyen) 1195.

V. von Harnstoff im Pflanzenreiche (Bamberger und Landsiedl) 56.

Die Reservekohlehydrate der Muskatnufs und der Macis (Brachin) 298. — Die Kohlehydrate der Gerste (Lindet) 582. 728. — Hemizellulosen (Schulze und Castoro) 796. — Rohrzucker in den Pflanzen (Bourquelot) 1249. — Funktioneller Wert der Stärkescheide (Tondera) 1449.

Natürliches V. von Salicylsäure in Erdbeeren und Himbeeren (Windisch) 124; in Beeren (Utz) 841; in den Vogelkirschen (Jablin-Gonnet) 1132. — Homogentisinsäure (Bertel) 252. — Einige nicht veröffentlichte Resultate von Tanninunterss. (Ridenour) 583. — Phosphoorganischer Reservestoff der Chlorophyllpflanzen (Posternak) 673. 728. 796. — Prüfung des Beeren- und Kernobstes auf Salicylsäuregehalt (Süss) 843. — Säure der Moosbeere (Aparin) 1450.

Klebwachs (Propolis) (Greshoff und Sack) 124.

Flechtenstoffe (Zopf) 508. — Flechten und ihre charakteristischen Bestandteile (Hesse) 510.

Daturaöl (Holde) 124. — Cholesterin im Olivenöl (Gill und Tufts) 125. — Zus. von Oleum stillingiae (Klimont) 629. — Zus. der Gallerte aus „umgeschlagenem“ Leinöl (Thompson) 673. — Capocköl (Durand u. Baud) 959. — Zus. der Öle aus dem Samen der weifsen und gelben Akazie, sowie des weifsen und des roten Klees (Jones) 1383.

Verteilung einiger organischer Substanzen im Geranium (Charabot und Laloue) 298. 728. — Entstehung und Verteilung des Kampfers im Kampferbaume (Shirasawa) 892.

Prozesse der Gummibildung (Delacroix) 674. — Einige medizinisch wichtige Convolvulaceenharze (Weigel) 1450.

Proteïnkörner im Samen der Ölgewächse (Gram) 450. — Die albuminoiden Substanzen des Maiskorns (Donard u. Labbé) 674.

Die Xanthophyllgruppe in gelben Farbstoffen (Schunck) 1195.

Pfeilgifte aus Borneo (Wefers-Bettink) 125. 729. 892.

Die Samen von Barringtonia speciosa Gaertn. (Van den Driessen-Mareeuw) 841.

Kilangit, ein Fischgift (Wefers-Bettink und Heyl) 451. — Erikolin (Kanger) 729. — Phaseolunatin, das cyanbildende Glucosid von Phaseolus lunatus (Dunstan und Henry) 1384.

Verzuckerung der Mannane des Corrozo durch die Seminase des Luzerne (Bourquelot und Hérissey) 211. — Reduzierende Enzyme (Pozzi-Escot) 212. — Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. Katalyse (Bach u. Chodat) 253. — Antifermente im Pflanzenorganismus (Czapek) 253. — Proteolytische Enzyme in keimender Gerste (Weis) 298. — Proteolytische Fermente, welche mit dem Labferment in den Pflanzen vorkommen (Javillier) 514. — Laktase (Bourquelot und Hérissey) 583. — Peroxydase, das Reversionsenzym der Oxydase (Grüss) 583. — Chemische Natur der Oxydasen (Aso) 674. — Bildg. von Schwefelwasserstoff aus Organextrakten und eiweifshaltigen Substanzen im allgemeinen (Pozzi-Escot) 1012. — Einw. der Anilinfarben auf Invertin (Mereshkowsky) 1195. — Welche Verb. kann in gewissen Pflanzensäften Jod aus Jodkalium frei machen? (Aso) 1249. — Empfindlichkeit der Enzyme, speziell der Laktase gegen Alkohol und Säuren (Bokorny) 1384. — Pflanzen, welche in ihren Samen ein Ferment enthalten, das Fett in Glycerin und Fettsäuren spaltet (Fokin) 1451. — Koagulierung der Stärke (Wolff und Fernbach) 1451. — Siehe auch: Katalyse S. VII.

Casimiroa edulis La Llave (Bickern) 125. — Das Fehlen eines mydriatischen Alkaloids in Lactuca virosa (Braithwaite und Stevenson) 762. — Colchicingehalt der Herbstzeitlosesamen (Blau) 1133.

Aschenbestandteile des Kartoffellaubes (Seissl) 56. — Vorhandensein von Nitraten in Traubenweinen (Seifert und Kaserer) 57. — Vermeintliche Oxalatkristalle im Safran (Müller) 629. — Kristalle in Extrakten (Alcock) 762. — Aluminium als hauptsächlichstes anorganisches Element in einer Proteacee und V. von Aluminiumsuccinat in Bäumen dieser Familie (Smith) 959.

Vorläufige Unters. von Pohon Bergedeg oder Pohon Belegedeg (Van der Haar) 386. — Chemische Bestandteile der Parakresse (Gerber) 451. — Sonnenblumensamenkuchen (Windisch) 451. — Stechginster (Gabbrielli) 514. — Chemische Bestandteile von Globularia Alypum (Tiemann) 514. — Untersuchung einiger Kamaschenflachssorten (Dingilstedt) 531. — Untersuchungen von verschiedenen Gurkensorten (Heinze) 584. — Bestandteile von Polygonum aviculare (Vogelknöterich) (Lebbin) 674. — Zwei Analysen der Wurzel von Polygonum aviculare (Lebbin) 675. — Eine falsche Cusparia-Rinde (Pollard) 762. — Semen Jequirity (Behrendt) 893. — Chemische Zusammensetzung und pharmakologische Wirkung der Preifselbeere (Kanger) 893. — Chemische Untersuchungen der Kô-Sam-Samen (Brucea Sumatrana, Roxb.) (Power und Lees) 893. — Unters. und Verwertung der Samen von Rofskastanien (Laves) 1133. — Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens (Peckolt) 1384.

Pflanzenphysiologie.

Veränderungen des sogenannten bleischwärzenden Schwefels im Verhältnis zum Gesamtschwefel bei der Keimung von Lupinen (Lupinus angustifolius) (Sertz) 126. — Verhalten des Fettes bei der Keimung ölhaltiger Samen (v. Fürth) 1337.

Zus. und Stoffwechsel der Keimpflanzen (Schulze u. Castoro) 126. — Einzellige grüne Alge (Chick) 253. — Verschwinden des reduzierenden Zuckers im Zuckerrohr (Wiley) 893. — Anaerober Stoffwechsel von Samen in Salpeterlsgg. (Nabokich) 1012.

Einfl. der Sterilisation der Samen auf die Atmung (Nabokich) 299. — Intramolekulare Atmung der Zuckerrübe (Stoklasa, Jelinek u. Vitek) 797.

Bräunung des Weinstockes (Ravaz u. Sicard) 126. — Reizmittel des Pflanzenwachstums u. deren praktische Anwendung (Loew) 675.

Stickstoffaufnahme des Weizenkornes (Adorján) 57. — Ernährung kotyledonfreier Pflanzen (André) 212. 386. — Kohlensäureassimilation in grünen Pflanzen (Bokorny) 212. — Temperatureinwirkung auf die Kohlensäureassimilation (Matthaei) 1451.

Können einzelne physiologisch wichtige Aschenbestandteile des Organismus durch andere chemisch ähnliche Elemente ersetzt werden? (Bokorny) 300. — Eiweifs-

bildung in den Pflanzen (Godlewski) 730. — B. des Glykogens bei den in wenig konzentrierten Zuckerlsgg. kultivierten Pilzen (Laurent) 894.
Bestäubungstropfen der Gymnospermen (Fujii) 254.
Einfl. der Natur der äufseren Umgebung auf die B. u. Entwickelung der Riechstoffe bei der Pflanze (Charabot u. Hébert) 452. 1134. — Einfl. der Natur der äufseren Umgebung auf den Säuregehalt der Pflanzen (Charabot u. Hébert) 515. — Einfl. mineralischer Nahrung auf die Geschlechtsbildung zweihäusiger Pflanzen (Laurent) 1452.
Ungewöhnlich ausgebreitete Infektion von Zuckerrübe durch Wurzelbrand (Bubák) 57. — Wirkungen des Stickstoff-, Phosphorsäure- und Kalimangels auf die Pflanzen (Wilfarth und Wimmer) 57. — Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Pflanzen (Bokorny) 127. — Vernichtung des Rebenwicklers durch „Clochage" (Schwefeln) (Perraud) 300. — Einfl. der Natur der äufseren Umgebung auf den Wassergehalt der Pflanze (Charabot u. Hébert) 386. — Physiologische Wrkg. des Chlorrubidiums auf Phanerogamen (Loew) 584. — Einfl. des Natriumchlorids auf die Ausdunstung in Wasserabsorption bei den Pflanzen (Ricôme) 584. — Reiswirkung der Borsäure auf Pflanzen (Nakamura) 585. — Einw. von Vanadinverbb. auf Pflanzen (Suzuki) 585. — Ferrocyankalium als Bodenstimulans beim Wachstum der Pflanzen (Suzuki) 585. — Schwefelderivv. des Hydroxylamins als Stickstoffquelle für Pflanzen (Suzuki) 585. — Werden lösliche Jodide vom Boden aufgenommen? (Suzuki) 585. — Physiologische Einw. von Jod- u. Fluorverbb. auf Kulturpflanzen (Suzuki und Aso) 585. — Veränderung von Pflanzen durch Rauchgase (Brizi) 630. — Einfluſs eines verschiedenen Verhältnisses zwischen Kalk und Magnesia auf die Entwicklung von Phaseolus (Daikuhara) 959. — Wirkung des Mangans auf Reis (Nakaoga) 959. — Isotonische Koeffizienten einiger Salze (Timofejeff) 1249.
Versuche mit Bakterienlicht (Issatchenko) 300. — Ernährung der durch Lichtmangel chlorotisch gewordenen Pflanzen (André) 675.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Ggw. von Arsen bei den Tieren (Bertrand) 127. — V. von Arsen in den Vogeleiern (Bertrand) 731. — Kommt Arsen in allen Organen des Tierkörpers vor? (Gautier) 731. 1076. — Eisengehalt des Tierkörpers (Schmey) 798.
Glucuronsäure des Blutes (Lépine u. Boulud) 127. — Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteiles des medizinischen Blutegels (Franz) 254; (Jacobi) 648*. — Höheneinfluſs auf die Dauer der Reduktion des Oxyhämoglobins beim Menschen (Hénocque) 301. — Einwirkung des Peptonblutes auf Hämolyse und Bakteriziдie (Hewlett) 301. — Gerinnbarkeit des Blutes und die Blutplättchen (Pratt) 301. — Blutgerinnung u. Leukocyten (Rüchel u. Spitta) 301. — Glyceringehalt des Blutes (Nicloux) 386. — Eisenhaltige Substanzen im Blute (v. Seiller) 515. — Neuer eisenhaltiger Blutfarbstoff (Freund) 676. — Natur u. Abschätzung der alkal. Rk. des Blutes (Labbé) 731. — Hämolytisches Alexin im Blutplasma (Falloise) 732. — Potentialunterschiede zwischen Blut u. Serum (Stewart) 894. — Moesersche Kristalle. Ein Beitrag zur Kenntnis der Blutfarbstoffe (Frieboes) 1076. — Abscheidung der in den Blutkörperchen enthaltenden Stoffe, welche das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen (Ville u. Moitessier) 1134. — V. von Albumosen im Blute (Schumm) 1338. — Natur der physiologischen aktiven Substanzen in Extrakten von Nervengeweben und Blut und Methode zur Best. des Cholins (Vincent und Cramer) 1452.
Bereitung des gelatinösen Serums (Viel) 895. — Konzentration der Hydroxylionen im Blutserum (Farkas) 1076. — Molekulare Konzentrationsverhältnisse des Blutserums der Schwangeren, Kreisenden u. Wöchnerinnen und des Fruchtwassers (Farkas u. Scipiades) 1076.
Hemmungen der Präsipitinrk. (Michaelis) 127. — Verwendung der biologischen Methode zur Auffindung u. Diagnose der Hülsenfruchtmehle (Bertarelli) 1196.
Chemische Unterss. der lymphatischen Organe (Bang) 387. — Thymusnukleohiston (Huiskamp) 586. — Kalkgehalt der Milchdrüse (Toyonaga) 960. — Konstitution des nativen Histonnukleïnats (Bang) 1012. — V. von Nukleoproteïden in Lymphdrüsen, Knochenmark, Milz, weifsen Blutkörperchen und Sarkomen (Bang) 1013.
V. von Glykoalbumosen in der Leber (Simon) 895. — Zuckerbildung in der Leber bei Durchblutungsverss. (Kraus jr.) 1077.
Suprarenin (Adrenalin) (v. Fürth) 301. — Epinephrin (Abel) 303. — Adrenalin (Pauli) 895. — Die blutdrucksteigernde

Substanz in den Nebennieren (v. Fürth) 1453.
Die in der Cerebrospinalflüssigkeit enthaltene reduzierende Substanz (Rossi) 587.
Rinderfufsöl (Coste u. Shelbourn) 587. — Natürlich vorkommende u. synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride (Kreis u. Hafner) 895. — B. und Zus. des Hühnerfettes (Zaitschek) 1077.
Die Kohlehydrate des Serumglobulins (Langstein) 588. — Die Kohlehydratgruppen der Eiweifskörper des Blutserums (Langstein) 1453.
Maximalwert des Gesamtglykogengehaltes von Hunden (Schöndorff) 1338. — Ein Fall von Desamidierung im Tierkörper, zugleich ein Beitrag zur Frage nach der Herkunft des Glykogens (Neuberg und Langstein) 1453.
Von Ascaris lumbricoides ausgeschiedene Fettsäure (Weinland) 516
Hühnerei (Carpiaux) 58. — Tryptophan, eine Vorstufe des Indols bei der Eiweifsfäulnis (Ellinger und Gentzen) 387. — Zus. der Bluteiweifsstoffe in einem Falle von Alkaptonurie (Abderhalden u. Falta) 588. — Materialien zur Erschöpfung des Koagulierungsprozesses (Levites) 588. — Albumin aus dem Eiweifs von Saatkräheneiern (Worms) 1458.
Kadaverin in den Prodd. der Hydrolyse der Muskel (Étard u. Vila) 127. — Elektrische Leitfähigkeit und osmotischer Druck der tierischen Gewebe (Galeotti) 515. — Chemie des entarteten Muskels (Steyrer) 1135. — Milchsäure in den Muskeln wirbelloser u. niederer Wirbeltiere (Gautrelet) 1249. — Physiologie des Warmblütermuskels (Freund) 1339. — Hämoglobingehalt der Muskeln (Lehmann, Werner, Stadtfeld, Mandelbaum, Eisenlauer u. Imhof) 1454.
Bildung des melanotischen Pigmentes in den Geschwülsten des Pferdes (Gessard) 128. — Haarpigment (Spiegler) 128. — Morphologische u. physiologischchem. Unterss. über die Pigmente der Lepidopteren (Gräfin v. Linden) 676.
Kohlenstoffhaltige Substanz der Tierkohle (Patterson) 960.
Gröfse des „nicht bestimmten Organischen" im normalen Harn (Donzé u. Lambling) 212. — Aceton u. V. von Aceton im normalen Pferdeharn (Kiesel) 516. — Harn der Bisamratte (Gibson) 1013.
Verhalten des menschlichen Spermas gegenüber Quecksilberchloridlsgg. (Tarugi) 1077.
Gröfse der Residualluft (Durig) 897.
Einfl. von mechanischen Hindernissen im Dünndarm u. Dickdarm auf die Indikanausscheidung beim Hunde (Ellinger und Prutz) 255. — Einfl. der Kohlehydrate auf die Eiweifsfäulnis (Simnitzki) 588.
Zucker der Büffelmilch (Porcher) 732. — Frauenmilch (Jolles) 762.
Albumosen im Sputum Tuberkulöser (Simon) 897.
Trypsinwirkung (Mays) 255. — Abhängigkeit der autolytischen Prozesse von physiologischen und pathologischen Verhältnissen (Schlesinger) 388. — Fibrinferment (Pekelharing u. Huiskamp) 452. — Einw. von Formaldehyd auf Hämolyse u. Blutgerinnung (Guthrie) 453. — Fermentative Zers. der Thymonukleïnsäure durch Schimmelpilze (Iwanoff) 453. — Das Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Enzym des Blutes (Senter) 453. — Isolierung der hydrolytischen Enzyme aus dem Pankreas und sein glykolytisches Vermögen (Simaček) 589. — Bindungsverhältnisse zwischen Toxin und Antitoxin (Eisenberg) 732. — Cytotoxine des Blutserums (Sachs) 733. — Proteolytische Enzyme (Herzog) 799. — Invertin im Honig und im Insektendarm (Axenfeld) 897. — Einige Enzyme wirbelloser Tiere (Kobert) 1250. — Einw. der Oxydationsenzyme auf Kohlehydrate (Sieber) 1251. — Das zuckerzerstörende Ferment in den Organen (Feinschmidt) 1339. — Vorstufen des Fibrinferments (Morawitz) 1339. — Proteolytische Enzyme der Ochsenmilz (Hedin) 1454. — Proteolytisches Enzym im normalen Serum des Ochsen (Hedin) 1454. — Einfl. der Elektrolyte auf die Wirkung amylolytischer Fermente (Cole) 1455. — Siehe auch: Katalyse S. VII.
Cytotoxine der Plazenta (Dobrowolski) 733.
Nukleïnbasen der Fäces unter dem Einfl. anhaltender Fäulnis (Schittenhelm) 589.

Tierphysiologie.

Parthenogenesis durch Kohlensäure, erhalten bei den Eiern nach Ausstofsung der Polkörperchen (Delage) 1014.
Experimentelle parthenogenetische Teilung der Eier von Petromyzom Planeri (Bataillon) 388. — Befruchtung von Seeigeleiern durch Seesternsamen (Loeb) 454. 1252.
Ernährung ohne Salz u. ihre Wrkgg. auf den Organismus, speziell auf die Assimilation der Nahrungmittel u. auf den Stickstoffwechsel des Menschen (Belli) 733. — Ernährung des Erwachsenen mit Kuh- u. mit Frauenmilch (Schlofsmann u. Moro) 1340.
Anwendung des Pankreas bei verchiedenen Nährstoffen (Bainbridge) 589. — Unterhaltung der Reizbarkeit gewisser vom Körper getrennter Organe durch Eintauchen in eine künstliche Nährfl. (Hé-

don u. Fleig) 589. — Erregbarkeit von Nerv und Muskel perfundierter Frösche (Poliakoff) 590. — Abbau der Eiweifskörper im Hunger (Blumenthal) 842.

Organische Atmungsgase bei Zuckerkranken (Le Goff) 590. — Biochemische Tätigkeit der Nukleoproteïne in Bezug auf den respiratorischen Chemismus (Borrino) 1078.

Antitryptische Wrkg. des Blutes (Glaessner) 129. — Rolle der Leber u. Milz bei der Zerstörung der Blutkörperchen (Bain) 590. — Einfl. der Leberexstirpation auf den Zuckergehalt des Blutes (Pavy und Sian) 590. — Hämolytische Fähigkeit des Peptonblutes (Pfeiffer) 898. — Blutzuckergehalt des Kaninchens (Rose) 898. — B. des Zuckers im Blut während des Durchganges des letzteren durch die Lunge (Lépine und Boulud) 1014. — Kaliwirkung lackfarben gemachten Blutes (Langendorff) 1014. — Das Lackfarbenwerden der roten Blutscheiben (Koeppe) 1015. — Einfl. der Kastration auf den Blutbefund weiblicher Tiere (Breuer und v. Seiller) 1840. — Virtueller Zucker des Blutes (Lépine und Boulud) 1455.

Schwankungen der Eiweifsstoffe der Kuhmilch im Verlaufe einer Laktation (Truns) 961.

Ausscheidung des Jodkaliums im menschlichen Harn (Antea) 129. — Intravenöseinspritzung des Glycerins; Best. des Glycerins im Blute; Eliminierung durch den Harn (Nicloux) 388. — Glucuronsäureausscheidung (Bial u. Huber) 389. — Auftreten von Monoaminosäuren im Harn von Kaninchen nach Phosphorvergiftung (Abderhalden u. Bergell) 961. — Einw. von Diuretica, Nierengiften und anderen Agenzien auf die Chloride des Harns (Sollmann) 1015.

Physiologie der Nieren (Albarran) 129. — Physiologie u. Pharmakologie der Nierenfunktionen (Loewi) 129.

Resorption wss. Salzlsgg. aus dem menschlichen Magen (Pfeiffer) 130. — Biochemie des Säugetiermagens (Mosse) 590.

Der menschlichen Placenta fettassimilierende Funktion (Hofbauer) 961.

Crotin-Immunität (Jacoby) 1078. — Wirkung des Ricins auf Fischblut (Fraenkel) 1079.

Abbau der Kohlehydrate im tierischen Organismus (Bach und Battelli) 130. — B. von Schwefelwasserstoff durch die Organextrakte u. die albuminoiden Substanzen im allgemeinen (Abelous und Ribaut) 591. 677.

Gesetz der Einw. von Trypsin auf Gelatine (Henri und Larguier des Bancels) 130. 389. 1136. — Tryptische Verdauung des Leims (Krüger) 213. — Wrkg. des reinen Hundemagensaftes auf das Hämoglobin, resp. Globin (Salaskin u. Kowalewsky) 255. — Verdauungs- u. Resorptionsvorgänge im Magen (Reach) 389. — Antifermente (Kanitz) 517. 1456; (Weinland) 517. 1456. — Einfl. einiger Teerfarbstoffe auf die Verdauung (Winogradow) 517. — Enprodd. der Pankreas- u. Hefeselbstverdauung (Kutscher u. Lohmann) 591. 799. — Die Endprodd. der peptischen Verdauung (Langstein) 591. — Beeinflussung der Resorption von Seifen und Fetten im Dünndarm durch Senföl mit Analyse des Fistelrückstandes (Jodlbauer) 763. — Beeinflussung der Resorption der Fette im Dünndarm durch Arzneimittel (v. Tappeiner) 763. — Einfl. des autolytischen Fermentes auf die Pankreasverdauung (Halpern) 961. — Einfl. von Protoplasmagiften auf die Trypsinverdauung (Kaufmann) 962. — Speichelverdauung. Verdauung im Magen (Cannon und Day) 1016. — Einfl. des Labfermentes auf die Verdauung des Milcheiweifses (Hawk) 1016. — B. von Dextrose bei Metabolismus aus den Endprodukten der Pankreasverdauung des Fleisches (Stiles u. Lusk) 1016. — Verss. über die Verdaulichkeit von Pflanzen (Bryant u. Milner) 1135. — Verss., die Verdauung von Kaseïn mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeitsmethode zu messen (Henri u. Larguier des Bancels) 1135. — Einw. der Trypsinverdauung auf die Präzipitinrk. (Oppenheimer) 1136. — Verhalten des genuinen Serums gegen die tryptische Verdauung (Oppenheimer u. Aron) 1136. — Proteolytische Wrkg. des Pankreassaftes (Bayliss u. Starling) 1456.

Allantoinausscheidung bei Intoxikationen (Pohl) 130. — Hungerstoffwechsel der Insekten (Slowtzoff) 131. — Verhalten des Allantoins im Tierkörper (Luzzatto) 256. — V. von Arsen im Organismus u. seine Ausscheidung (Mouneyrat) 256. — Abbau der Peptide im Organismus (Abderhalden u. Bergell) 454. — Indolbildung u. Indikanausscheidung beim hungernden Kaninchen (Ellinger) 454. — Fütterungsverss. in der Pyrimidingruppe (Steudel) 591. — Resorption der Eiweifskörper (Ascoli und Vignanò) 800. — Kohlehydratverbrennung in den Muskeln u. ihre Beeinflussung durch das Pankreas (Cohnheim) 800. — Physiologie des Stoffaustausches zwischen Fötus und Mutter (Kreidl u. Mandl) 842. — Verhalten von Glucosamin und Chitose im Tierkörper (Cathcart) 962. — Einfl. von komprimierter Luft u. Sauerstoff auf die Gase des Blutes (Hill und Macleod) 1016. —

— Einfl. komprimierter Luft auf den respiratorischen Gaswechsel (Hill u. Macleod) 1017. — Proteïnsynthese im tierischen Körper (Henderson u. Dean) 1017. — Synthese der Fette, welche die Absorption seitens des Darms begleitet (Moore) 1017. — Überführung von Cystin in Taurin im tierischen Organismus (v. Bergmann) 1079. — Energieumsatz des Seidenspinners während der Entw. im Ei und während der Metamorphose (Farkas) 1080. — Schicksal der mit Umgehung des Darmkanals eingeführten Eiweifsstoffe im Tierkörper (Oppenheimer) 1136. — Einw. der in den Darm eingeführten Salzsäure auf die Gallensekretion (Falloise) 1196. — Zerstörung des Suprarenins (Adrenalins) im Organismus (Embden und Fürth) 1340. — Fettsynthese am überlebenden Organ, ein Beitrag zur Frage der Fettdegeneration (Fischler) 1341. — Einfl. der Kastration auf den Phosphor- u. Kalkstoffwechsel (Lüthje) 1341. — Der Hungerstoffwechsel der Weinbergschnecke (Slowtzoff) 1341. — Zuckerausscheidung nach Adrenalininjektion u. ihre Beeinflussung durch künstlich erzeugtes Fieber (Aronsohn) 1342. — Osmotische Regulierung innerer Fll. bei den Echinodermen (Henri u. Lalou) 1456.

Einw. des Lecithins auf das Wachstum der weifsen Ratte (Hatai) 1017.

Eiweifssynthese im Tierkörper (Loewi) 131. — Entstehung des Indikans im Tierkörper (Scholz) 256; (Hildebrandt) 592. — Traubenzucker durch tierische Gewebe (Cadéac und Maignon) 303. — B. der Gallensteine (Harley u. Barratt) 518. — B. von Glucose (Maignon) 592.

Einfl. der Analgetica auf die intracranielle Blutzirkulation (Wiechowski) 131. — Pharmakologie der Kampfergruppe (Hildebrandt) 132. — Einfl. des chem. Zustandes eines Elementes im Organismus und Übergang desselben in das Blut (Mouneyrat) 256. — Einw. der Kohlensäure auf die Eier der Echinodermen (Viguier) 303. — Physiol. Wrkg. und Toxikologie des Cäsiumchlorids (Hanford) 518. — Ausnützungsversuche bei Aufnahme von trockenem u. gequollenem Eiweifs mit u. ohne Zugabe von Fleischextrakt (Voit) 518. — Wrkgg. der subkutanen Injektionen mit dem Extrakt der Nebennieren auf die Blutgefäfse des Kaninchenohres (Meltzer, S. J. und Cl.) 519. — Resultate der Prüfungen von 50 Teerfarbstoffen durch Versuche an Tieren und Menschen (Chlopin) 678. — Zwerchfelllähmung nach Ammoniakinhalation (Sihle) 678. — Veränderung der Nierenepithelien unter dem Einfl. verschiedener Diuretica (Sobieránski) 733. — Quantitative Unters. des Eindringens von Alkaloiden in lebende Zellen (Straub) 734. — Die chemische Konstitution des Morphins in ihrer Beziehung zur Wirkung (Vahlen) 898. — Atmungsverss. bei Phloridzindiabetes (Mandel u. Lusk) 1018. — Vergleichende diuretische Wirkungen von Salzlsgg. (Sollmann) 1018. — Physiologische Wirkung der Proteosen (Underhill) 1018. — Verhalten des Phenylglycins im tierischen Organismus (Rosenfeld) 1019. — Wirkung des Phloridzins (Stiles u. Lusk) 1019. — Wirkung gröfserer Mengen Saponin auf den menschlichen u. tierischen Körper (Lohmann) 1080. — Biologisches Verhalten von Nerol, Geraniol u. Cyklogeraniol (Hildebrandt) 1081. — Bedeutung der Salze der Ringerschen Lsg. für das isolierte Säugetierherz (Gross) 1137. — Mydriatische Alkaloide (Schlotterbeck) 1137. — Eine isotonische Fixateurfl. mit Meerwasser (Dekhuyzen) 1253. — Einw. von Alkali- u. Erdalkalisalzen auf die Stichlinge (Siedlecki) 1342. — Giftigkeit von Anilinfarbstoffen (Vandevelde) 1342. — Proteolytische Wirkung von Darmextrakten und Einfl. der Rk. auf dieselbe (Weinland) 1342. — Einw. verschiedener einatomiger Alkohole auf das Flimmerepithel und die motorische Nervenfaser (Breyer) 1343. — Antipyretische Wirkung der Medullarkrampfgifte mit besonderer Berücksichtigung der cyklischen Isoxime (Hayashi) 1343. — Unterss. über die pharmakologische Wirkung der cyklischen Isoxime der hydroaromatischen KW-stoffe unter vergleichender Berücksichtigung der entsprechenden cyklischen Ketone, Imine und Oximine (Jacobj, Hayashi u. Szubinski) 1343. — Wirkung der Purinsubstanzen (Hall) 1344. — Physiologische Wirkung des aus Rübenzucker extrahierten Betains (Waller und Plimmer) 1457. — Einw. von Cholin, Neurin, Muscarin u. Betain auf isolierten Nerv und abgetrenntes Herz (Waller und Sowton) 1457. — Vasomotorische Wirkungen der Analgetica (Wiechowski) 1457. — Atropin u. Hyoscyanin (Cushny) 1458. — Paralyse der Nervenzellen und Nervenenden mit spez. Berücksichtigung des Alkaloids Apocodeïn (Dixon) 1458.

Giftwirkung von Nickeloxyd (Mittasch) 95. — Ursache der Atemlähmung bei der Coniin u. Blausäurevergiftung (Hayashi u. Muto) 132. — Physiologische Wirkung des Giftes der Hydrophiden (Rogers) 257. — Relative Giftigkeit von destilliertem W., Zuckerlsgg. u. Lsgg. von einzelnen Bestandteilen des Seewassers für Seetiere

(Loeb) 454. — Giftigkeit des Nitroprussidnatriums (Fonzes-Diacon u. Carquet) 519. — Todesursache bei der Sparteïnvergiftung (Muto u. Ishizaka) 893.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Gärungschemie (Kwisda) 678.
Die α-nukleïnsaures Natron lösende Wrkg. einiger Mikroorganismen (Plenge) 592. — Verbrauch an chemischer Energie während der Entwicklung von Bakterienkulturen (Tangl) 1081.
Säureabnahme im Wein und dabei stattfindender Gärungsprozefs (Seifert) 257. — Brotgärung (Parenti) 304. — Einw. der Abietinsäure auf Fermente (Effront) 593. — Sauerkrautgärung (Wehmer) 678. — Alkoholische Gärung des indischen Feigenmostes mittels Hefen (Ulpiani) 763.
Chemie der Hefe (Sedlmayr) 258. — Atmungskoeffizienten verschiedener Heferassen (Wosnessensky u. Elisseeff) 679. — Verhalten der Hefen in mineralischen Nährlsgg. (Kossowicz) 1286. — Beeinflussung des Hefeinvertins durch konz. Zuckerlsgg. (Bokorny) 1459. — Die bakterizide Wirkung verschiedener Hefepräparate (Ledermann und Kloppstock) 1459.
V. von Bakterien im Kuheuter (v. Freudenreich) 259. — Bakterientötende Wrkg. einiger ultravioletten Strahlen (Barnard u. de Morgan) 679.
Bakterium coli als Indikator für Fäkalverunreinigung von Wässern (Petruschky u. Puch) 259. — Typhusverbreitung durch Butter (Bruck) 259. — Verhalten der Typhusbazillen in der Milch und deren Prodd. (Bassenge) 1197. — Anpassung der Bakterien an die Abwehrkräfte des infizierten Organismus (Eisenberg) 1459.
Mikroorganismen der Schwarzbrotgärung (Budinoff) 304. — Sarcinakrankheit des Bieres und ihre Erreger (Hjelte Claussen) 593. — V. der anaeroben Buttersäurebazillen u. Anaerobenarten in Hartkäsen (Rodella) 593. 843. — Ein oxydierendes Bakterium u. seine Einw. auf Alkohol u. Glycerin (Saserac) 593. 1032. — Stickstoffbindende Bakterien aus der Ostsee (Benecke u. Keutner) 594. — Stickstoffbindende Bakterien (v. Freudenreich) 594. — Weitere Versuche mit stickstoffbindenden Bakterien (Gerlach u. Vogel) 679. — Gibt es Bakterien, die freien Stickstoff assimilieren, oder ist dies ein chemischer Prozefs? (Bonnema) 763. — Assimilation des freien Stickstoffs durch Bakterien (Beijerinck und Van Delden) 1286.
Bau u. Leben des Abwasserpilzes Leptomitus lacteus (Kolkwitz) 764. — Buttersäuregärung. Morphologie des Rauschbrandbacillus und des Ödembacillus (Grassberger) 842. — Physiologie des Bacillus pyocyaneus (Loew und Kozai) 1082. — Eiweifsbildung bei den Pilzen (Loew) 1197. — Thermophile Bakterien aus verschiedenen Speisen und Milch (Schardinger) 1197. — Bakterielle Erkrankung des Tabaks; „Krebs“ oder „Anthracosis“ (Delacroix) 1286. — Vergärung von Citronensäure als Ursache einer Erkrankung des Johannisbeerweines (Seifert) 1286. — Gärung der Harnsäure (Cingolani) 1287. — Bakterium der Harnsäure (Ulpiani) 1287.
Desinfizierende Wandanstriche (Rapp) 594. — Seifenzusatz zu Desinfektionsmitteln (Heller) 595.
Dunkelfärbung der mit Schwefel versetzten Kupferbrühen (Guillon) 804. — Antiseptische Wirkung des Jodoforms (Heile) 1459.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Verunreinigung von Brunnenwässern (Wittmann) 305. — Bodensätze und Flocken schwefelhaltiger WW. (Carles) 595. — Biologische Wasserbeurteilung (Kolkwitz)

765. — Sterilisation des W. durch Ozon in Ozonwasserwerken (Proskauer) 765. — Gewinnung von keimfreiem Trinkwasser durch Zusatz von Chlor u. Brom (Ballner) 1198. — Verwendung des Ozons zur Verbesserung des Oberflächenwassers und zu sonstigen hygienischen Zwecken (Pflanz) 1198. — siehe auch: Wasserreinigung S. L.

Einfl. des Lichtes auf organische Substanzen mit besonderer Berücksichtigung der Selbstreinigung der Flüsse (Rapp) 1199.

Desinfektion mittels Chresylatins (Palmans) 132. — Feuchte Wände und ihre Beseitigung (Katz) 765. — Desinfektion mittels Formaldehyd (Fournier) 1154*.

Leuchtgasvergiftung (Vahlen) 213. — Ersatz der Bleiweifsanstriche durch Zinkweifsanstriche (Breton) 805.

Zus. indischer Nahrungsmittel (Greshoff) 132. — Nahrungsmittelchemie im Jahre 1902 (v. Buchka) 213. — Nahrungsmittelchemie (Rühle) 596. 1199. — Praktische Anwendungen der Sublimation (Frank) 1138.

Formaldehyd (Goldschmidt) 132. — Schwefelwasserstoff in der Milch (Utz) 133. — Magermilchverwertung (Knoch) 305. — Wert der Milch als Nahrungsmittel u. die Gewinnung gesunder Milch (Rübner) 305. — Formaldehyd zur Konservierung der Milch für analytische Zwecke (Beyer) 455. — Milchhygienische Studien. Behandlung der Milch im Haushalte (Schweitzer) 455. 596. — Darst. kondensierter Milch mittels der Zentrifuge (Gürber) 536*. — Untersuchungen über die gebräuchlichsten Milchpräparate (Sidler) 766. — Best. des Fettgehaltes in der Büffelmilch (Ujhelyi) 765; (Windisch) 766. — Zus. der Milch (Richmond) 1199. — Homogenisierte Milch (Buttenberg) 1384. — Darst. von Säuglingsmilch (Loock) 1385. — Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Zus. der Milch (Rosemann) 1460. — Abscheidung von Kaseïn aus Kuhmilch mittels Kohlensäure behufs Herstellung von Säuglingsmilch als Ersatz für Muttermilch (Székely) 1460. — Vorzeitig gerinnende Milch (Burri) 1461.

Margarinebutter- und Schmelzmargarineparfüms (Pick) 631. — Schwankungen in der Zus. der Butter (Bonn) 1461. — Zweckmäfsige Behandlung der Milch in der Margarinefabrikation (Pick) 1461.

Olivenöle und Olivenölsurrogate (Tolman u. Munson) 1288.

Wachs aus Deutsch-Ostafrika (Fendler) 133.

Beziehung des Kohlenstoffdioxyds zur Proteolyse bei der Reifung von Cheddarkäse (Van Slyke und Hart) 133. — Butterini di Sorento (Neufeld) 596.

Farbstoff, Lecithin und Fett des Eidotters (Laves) 1019.

Untersuchung zweier Klärmittel für Wein u. Branntwein (Windisch) 134. — B. von Alkohol in fermentierenden Zuckersäften (Gautier u. Halphen) 213. 456. — Weine des südlichen Italiens (Paris u. Roncali) 213. — Zus. der Ungarweine und ihrer Asche (Szilágyi) 455. — Gehalt der Mistellweine u. anderer Weine an ätherlöslichen Säuren als Mittel zur Unterscheidung (Blarez) 596. — Untersuchung u. Unterscheidung stumm gemachter Moste u. Likörweine (Halphen) 767. — V. von Salicylsäure in Weinen, sowie in Trauben u. anderen Früchten (Mastbaum) 768. — Schweflige Säure im Wein (Grünhut) 1385. — Milchsäure im Wein, ihre Entstehung, Beurteilung und technische Bedeutung (Möslinger) 1386. — Cerignola-Wein (Bucci) 1462.

Beurteilung von Speiseessig (Popp) 1386.

Beurteilung des Fäulniszustandes von Fleisch nach dem Gehalt an Bernsteinsäure (Wolff) 1138.

Milchfleischextrakt Dr. Eberhards (Varges) 214. — Methode zur Begutachtung des Fleischextraktes (Siegfried) 597; (Kutscher u. Steudel) 844. — Unters. von Fleisch-, Hefen- u. anderen Extrakten auf Xanthinkörper: die Xanthinkörper des Fleischextraktes (Micko) 1138.

Zus. einiger neuer Fleischkonservierungsmittel (Racine) 134; Beythien u. Hinterskirch) 306. — Konservierungsmittel (Licet-Salz) (Weber) 134. — Konservierung des Hackfleisches mit (neutralem) schwefligsaurem Natrium (Altschüler) 1200.

Fischkonserven (Rimini) 631.

Feigenkaffee-Untersuchungen (v. Czadek) 769.

Weizen und Weizenmehle (Kosutány) 134. — Fettsubstanzen u. Acidität der Mehle (Balland) 1462.

Chemische Untersuchung des langen Pfeffers (Wangerin) 214. — Künstlicher Pfeffer in Körnern (Bimbi) 306. — Einige Gewürze der französischen Kolonien (Balland) 1289.

Zulässige Zuckermenge in importierten Ananaskonserven (Wiley) 457.

Zus. des Kochsalzsurrogates der Eingeborenen von Angoniland (Abderhalden) 457. — Rauchopium u. die beim Opiumrauchen wirksamen Stoffe (Hartrich u. Simon) 631. — Untersuchung des russischen Rauchtabaks und des Cigarettenrauches (Pontag) 729. — Absorptionsmittel zur Bindung der beim Tabakrauchen entstehenden flüchtigen giftigen Verbb. (Wendts Cigarrenfabriken A.-G.) 1156*.

Zulässigkeit künstlicher Farbstoffe zum

Färben von Lebensmitteln (Schacherl) 769.
Puderkakaofälschung (Weimans) 134. — Bericht des städtischen Laboratoriums in Lille über das Jahr 1902 (Bonn) 214. — Bericht des städtischen Laboratoriums von Perugia über die Jahre 1900 bis 1902 (Teyxeira u. Bimbi) 214. — Verfälschung des Kaffees (Gonnet) 457. — Verdächtiger Lebertran (Wefers-Bettink) 597. — Beobachtung an Handelsmohnen (Hockauf) 770. — Natürlicher Citronensaft (Küttner und Ulrich) 844. — Best. eines Zusatzes von schlechterem Mehl im Weizenmehl (Volpino) 844. — Weizenpulver, neues Verfälschungsmittel für Viehfutter (Van Hamel Roos u. Harmen) 844. — Mittel zum Weifsmachen u. Konservieren von Nährteigen (Sibille) 1138. — Fettsäure der Butter und des Kokosfettes (Van Leent) 1139. — Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau vom 1. April 1901 bis 31. März 1902 (Fischer) 1387. — Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1902 (Reinsch u. Bohn) 1388. — Gewürze (Beythien) 1389. — Bericht des städtischen Laboratoriums von Madrid über das Jahr 1902 (Chicotte) 1463. — Monatsbericht des Pariser städtischen Laboratoriums im Jahre 1902 1463.
Gefärbtes Poliermehl (Schuftan) 135. — Düngerverfälschung (Bruttini) 1463.

VIII. Medizinische Chemie.

Absorption des Starrkrampf-Antitoxins durch Wunden (Calmette) 135. — Proteïnochrom (Erdmann u. Winternitz) 135. — Messung des Harnfarbstoffes u. ihre diagnostische Verwertbarkeit (Klemperer) 136. — Familiäre Cystindiathese (Abderhalden) 389. — Giftige Eigenschaften des chinesischen Holzöles (Hertkorn) 390. — Medizinische Anwendungen der Hefe (Kwisda) 390. — Einw. von Filicin bei Tänia solium (Schmidt) 390. — Eine mikrochemische Unters. (Schoorl) 390. — Klinische, physiologische und pathologisch-anatomische Unterss. in einem Fall von hochgradigem Ascites bei Pfortaderthrombose (Schulz u. Müller) 390. — Ochronose (Langstein) 391; (Zdarek) 1021. — Anwendung des Chloroforms zur Darstellung von Lymphe (Green) 586. — Phloridzinglucosurie (Pavy, Brodie und Siau) 1020. — Phloridzindiabetes und Diabetes mellitus (Rumpf) 1020. — Diagnose der Pentosurie mit dem von mir angegebenen Reagens (Bial) 1021. — Totenstarre (Folin) 1021. Nukleïnmetabolismus bei lymphatischer Leukämie (Henderson u. Edwards) 1021. — Fettgehalt des Blutes u. einiger Organe des Menschen (Rumpf) 1253. — V. u. Bedeutung des Cholins in der Cerebrospinalfl. bei Epilepsie u. organischen Erkrankungen des Nervensystems nebst weiteren Beiträgen zur Chemie derselben (Donath) 1254. — Theorie der Wismutwirkung (Fuchs) 1464. — Indoxylurie (Rosenfeld) 1464. Lävulosediabetes (Schlesinger) 1464. — Proteolytisches Ferment im Blute bei myelogener Leukämie (Schumm) 1464.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Wertbest. von Extraktum Hydrastis fluidum (Beuttner) 136. — Darst. pharmazeutisch-chemischer Präparate (Kippenberger) 136. — Spontane Ausscheidung von kristallisiertem Calciumtartrat aus Vinum Colchici (Kunz-Krause) 137. — Wertbest. von Radix Ipecacuanhae (Weis) 187; (Frerichs) 460. — von Cortex Cinchonae (Beuttner) 215; der narkotischen Extrakte in chemischer und pharmakologischer Hinsicht (Thoms) 215; (Liebreich) 735; Konservierende Einw.

des Alkohols auf Chloroform (Adrian) 306. — Handelsaloe (Wilbert) 306. — Identitätsnachweis organischer Arzneimittel, gestützt auf die Immediatanalyse (Kollo) 690. 899. — 8 mm-Abtropffläche u. eine Normaltropfpipette (Eschbaum) 734. — Wertbest. der Präparate der Folia Digitalis (Moschkowitsch) 785. — Unters. von Eikonserven (Welmans) 770. 1139. — Nutrium (Bimbi) 899. — Äther. Öle (Brandel) 1293. — Pharmazeutische Präparate (Kassner) 1293. — Volumetrische Best. des Eisengehaltes der Arzneimittel (Matolcsy) 1345. — Unschädliche Haarfärbemittel (Richter) 1465. — Neue Arzneimittel 137. 216. 306. 457. 632. 679. 735. 771. 899. 1139. 1293. 1465.

Chemische Zus. des Chologens (Strzyzowski) 216. — Reindarst. und Entfärbung des Viscins (v. Zumbusch) 391; (Stich) 457. — Quecksilberpräparate aus metallischem, nach der Amalgamationsmethode fein verteiltem Quecksilber (Blomquist) 736. — Medizinische Superoxyde. Hopogan u. Ectogan (Frenkel) 736. — Bornyval (Siedler) 899. — Neues Eiweißpräparat (Matthes und Müller) 1139. — Nafalan (Spiegel und Auerbach) 1139. — Citarin (Berendes) 1344. — Analyse einer kaukasischen Erdart (Schindelmeiser) 1344.

Kresolseifenlösungen (Arnold und Menzel) 188. 307; (Schmatolla) 188. — Lysol und Lykresol (Seyd) 138; (Schmatolla) 598. — Kerner-Wellersche Probe zur Prüfung des offizinellen Chininsulfats auf Nebenalkaloide (Altan) 307. — Trennung von Seifen, KW-stoffen u. Kresolen (Schmatolla) 307. — Untersuchung der einfachen Drogen (Léger) 308. 459. — Zincum oxydatum purum PhIV (Witte) 458. — Prüfung von Äther u. Narkosenäther (Wobbe) 458. — Aschengehalt roher Drogen und ihrer Mischungen (Chattaway und Moor) 459. — Unters. von Phenol (Schoorl) 459. — Löslichkeit der äther. Öle in verd. Weingeist (Witte) 459. — Reiner u. käuflicher Zibet (Burgess) 460. — Untersuchung von Akonit (Stevens) 598. — Best. des Grades der Reinheit des käuflichen Jodoforms (Borri) 632. — Verwendung des Chloralhydrats bei Drogen- u. Nahrungsmittelprüfungen, toxikologisch-chemischen Unterss. und technischen Expertisen (Schaer) 633. — Quantitative Best. des Chinins im Chinin ferr. citr. u. Chinin tannicum (Sperling) 633. — Unters. von gepulverter Ipecacuanha (Paterson) 680. — Bereitung von Extractum Chinae liquidum (Van der Wielen) 736. — Vergleich der Dieterichschen Methoden der Morphinbest. in Opium mit der Methode der britischen Pharmakopöe (Matthews) 771. — Hyoscyamus muticus (Ramsom u. Henderson) 899. — Salicylsäure u. Natriumsalicylat (Cone) 900. — Unterscheidung von Cocain, α-Eucain- u. β-Eucain hydrochloricum (Eigel) 900. — Prüfung des Oleum Gynocardiae (Hirschsohn) 900. — Ichthyolrohöl u. dessen Darst. (Lüdy) 1140. — Ferriammoniumcitrat (Wobbe) 1293. — Lecithin und seine Anwendungsform (Laves) 1294. — Physiologische Unters. von Cannabis Indica und seinen galenischen Präparaten (Famulener u. Lyons) 1345. — Analyse von Insektenpulver (Jean) 1345.

X. Agrikulturchemie.

Agrikulturchemie (Mach) 58. — Schädliche Wirkungen der Abfallprodd. der Kupferminc von Maremma toscana (Grimaldi) 900.

Bleisand u. Ortstein (Mayer) 58. — Einfl. des Verhältnisses zwischen Kalk und Magnesia auf das Wachstum des Maulbeerbaumes (Aso) 680. — Denitrifikation im Ackerboden (Ampola und Ulpiani) 1140. — Unters. von Deliböden (Hissink) 1466.

Verlauf der Absorption der Phosphorsäure in der Zuckerrübe (Grégoire) 59. — Verhalten einer Gründüngung (Petermann) 59. — Einfluſs der schwefelsäurehaltigen Düngemittel auf die Wirksamkeit gleichzeitig gegebener phosphorhaltiger Düngemittel (v. Seelhorst u. Fruckmann) 60. — Tabakdüngungsversuche (Lehmann) 680. — Darst. wirksamer Phosphate (Dempwolf jun.) 901. — Einfluſs der Düngung auf die Qualität der Rübe (Andrlik) 1140. — Das Treiben von Bungkil (Van der Jagt) 1141. — Einfluſs des Kalkens u. Mergelns auf den Kartoffelertrag u. sein Gehalt an Stickstoff und Mineralstoffen (Ulbricht) 1290. — Anwendung von Leucitfelsen beim Düngen (Monaco) 1466.

San-José-Schildlaus. Besprengungsverss.

mit Kalk-Schwefel-Salz-Wasser (Löwe u. Parrott) 60. — Samenauslese mittels chemischer Methoden (Wood u. Berry) 60. — Chemische Studie über die Chrysanthemumkultur (Hébert u. Truffaut) 519. — Alkaliböden u. Zuckerrübenkultur (Myers) 520. — Einfluſs der Umgebung auf die Zus. der Zuckerrübe (Wiley) 1291.

Cyanwasserstoff in Futterpflanzen (Brünnich) 61. 520. — Getrocknete Biertreber. Getrocknete Brennereitreber. Getrocknete Branntweinschlempen (Dietrich) 61. — Phosphorsaurer Kalk als Futterbeigabe (Schenke) 61. — Melassefutter (Gonnermann) 520. — Gehalt und Zunahme der Futterrüben an Trockensubstanz. Zucker u. Stickstoffverbb. in verschiedenen Wachstumsperioden (Le Clerc) 1291. — Preſslinge, Diffusionsschnitzel, Melasse (Schmoeger) 1292. — Darst. eines Trockenfutters aus Kartoffeln, Rüben u. dgl. unter Zusatz von Korkmehl (Wintruff) 1301*.

Verdaulichkeit der Pentosane (Weiser) 61. — Fütterungsverss. mit Palmkern- und Sheanuſskuchen (Ripper) 520. — Verwendung indischer Rapskuchen (Hansen u. Hecker) 681. — Fütterungsverss. mit den bei dem Steffenschen Zuckergewinnungsverf. entstehenden Zuckerschnitzeln (Hansen u. Hofmann) 681. — Einfluſs des Erhitzens auf die Löslichkeit stickstoffhaltiger Futterbestandteile in Pepsinsalzsäure (Volhard) 681. — Einfluſs des Bodens auf den Gehalt der Milch 1141. — Chemie des Reisöles (Browne jun.) 1292.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Die untere Temperaturgrenze der B. von Vanthoffit bei 46° (Van't Hoff u. Just) 62. — Die obere Existenzgrenze von Schönit, Magnesiumsulfathepta- u. -hexahydrat, Astrakanit, Leonit und Kainit bei Anwesenheit von Steinsalz (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 598. — Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und chemischer Zusammensetzung der Mineralien (Doelter) 901.

Kristallographie. Übergangsformen zwischen Kristalloiden und Kolloiden (Gladstone u. Hibbert) 62. — Kristallographisches über den Epidot (Zambonini) 139. — Einfluſs des Kapillar-, Wärme- und elektrischen Stromes auf die B. der Kristalle (Fedoroff) 599. — Chrysokoll (Palmer) 599. — Kristallographische Symbole (Groth) 800; (Wyrouboff) 801. — Notizen (Dufet) 801. — Kristallisation des Calaverits (v. Fedorow) 902. — Symmetrie und Achsenverhältnis von Hämatit (Melczer) 902. — Sperrylith (Nicol und Goldschmidt) 1082. — Beziehung zwischen chemischer Zus. u. Kristallform (Tschermak) 1200. — Beziehungen zwischen eutropischen und isomorphen Substanzen (Behr) 1466.

Mineralien. Eklogite der Aiguilles Rouges (Joukowsky) 62. — Tamanit, ein neues Eisencalciumphosphat (Popoff) 62. — Mineralogische Notizen (Borgström) 63; (Warren) 1346. — Gahnit von der Kupfergrube Snuggen (Hedström) 63. — Liveingit (Solly u. Jackson) 63. — Neue, im Granit von Baveno gefundene Mineralgattung (Artini) 64. — Berthierit von Bräunsdorf (Loczka) 64. — Pelagosit (Squinabol u. Ongaro) 64. — Entdeckung des Scheelits von der Grube „su suergiu" (Traverso) 64. — Jadeïtit von Cassine [Acqui] (Colomba) 65. — Kohlenstoffhaltige Schiefer aus Argentinien (Clayton) 139. — Esmeraldait (Eakle) 139. — Geikielith, Ilmenit und Hämatit (v. Sustschinsky) 139. — Zus. des indischen Laterits (H. und F. J. Warth) 139. — Kupfermineralien (Winchell) 139. — Mineralvorkommen zu Haddam Neck in Connecticut (Bowman) 140. — Chemische Zus. des Dumortierits (Ford) 308. — Sandrose (Le Comte) 308. — Babingtonit von Somerville, Mass. (Palache und Fraprie) 308. — Pseudoserpentin aus Stevens County (Clarke) 309. — Anorthitauswürfling von der Insel St. Christopher (Fels) 309. — Zus. einiger kanadischer Amphibolen (Harrington) 309. — Breislakit (Weinschenk) 309. — Chemisch mineralogische Mitteilungen u. Analysen (Kovář) 599. — Ammoniumcalciumarseniat (de Schulten) 801. — Dicalciumarseniat (de Schulten) 801. — Dicalciumphosphat

(de Schulten) 801. — Chrysokoll und Vanadinit in dem Kupfererz von Bena de Padru bei Ozieri (Lovisato) 801. — Dimagnesiumphosphat u. -arseniat (de Schulten) 802. — Trimagnesiumphosphat und -arseniat (de Schulten) 802. — Künstliche Darst. des Erythrins, Annabergits u. Cabrerits (de Schulten) 803; des Köttigits u. Adamins (de Schulten) 803. — Struvit und künstlicher Arsenstruvit (de Schulten) 803. — Roter Kaolin von Kreisau in Schlesien (Ahrens) 804. — Röfslerit und Wapplerit (de Schulten) 844. — Darst. krist. Merkurosulfats (de Schulten) 845. — Erze der Insel Elba (Sevieri) 845. — Künstliche Arsenikkristalle (de Schulten) 845. — Küntliche Darst. des Baryts, Cölestins und Anglesits auf nassem Wege (de Schulten) 845; des Scheelits auf nassem Wege (de Schulten) 845. — Chemische Konstitution und Paragenese der natürlichen Eisensulfate. Die chemische Zus. des Römerits und seine Synthese (Scharizer) 902. — Ein eigenartig ausgebildeter Diopsid von Moravicza (Vaskö) in Ungarn (Weinschenk) 902. — Monazit, Xenotim, Senait und natürliches Zirkonoxyd aus Brasilien (Hussak und Reitinger) 903. — Hyalophan (Baumhauer) 904. — Formel des Bornits (Harrington) 1082. — Quecksilbermineralien von Texas (Hill) 1083. — Eglestonit, Terlinguait u. Montroydit, neue Quecksilbermineralien von Texas (Moses) 1083. — Chemische Zus. des Axinits (Ford) 1084. — Studien im Gneisgebirge des Schwarzwaldes. Die Kalksilikatfelse im Rench- und Kinziggneifs (Rosenbusch) 1084. — Zus. einer alten Schlacke (Comber) 1200. — Ein neues Mineral, Grandidierit (Lacroix) 1200. — Unters. einiger künstlich dargestellten Verbb. (v. Sustschinsky) 1201. — Artinit, ein neues Mineral der Asbestgruben von Val Lanterna (Brugnatelli) 1346. — Identität von Palacheït (Eakle) 1346. — Mineralogie Piemonts (Zambonini) 1346. — Eine Ptilolithvarietät von der Prinz Rudolfinsel (Colomba) 1467. — Wolkonskoit von Uchtym, Gouv. Wjatka (Krotow) 1467. — Bournonit der Grube Argentiera in der Nurra (Sardinien) (Lovisato) 1467. — Mohsit von Beaume an der oberen Dora Riparia (Piolti) 1467. — Apatit von Grube Prinzenstein bei St. Goar (Sachs) 1467. — Kalinatronglimmer als Drusenmineral in Schlesien (Sachs) 1467. — Auf dem Kaukasus gefundener Fergusonit (Tschernik) 1468. — Zus. zweier seltener Mineralien, welche zusammen im Batumschen Kreise gefunden wurden (Tschernik) 1468.

Geologische Chemie.

Chemische Klassifikation der Eruptivgesteine (Osann) 904. 1201.

Lagerstätten von Metallen, Erzen und Mineralien. V. von Korund als Kontaktmineral zu St. Paul unweit Morlaix, Finistère (Cosmára Swámy) 65. — Alunogenvorkommen in der Umgebung von Rom (Millosevich) 65. — Scheelit vom Simplontunnel (Pelloux) 65. — Boratlager der „Salinas grandes" in Argentinien (Buttgenbach) 140. — Nutzbare Bodenschätze der deutschen Schutzgebiete (Macco) 140. — Bauxitlager von Georgia und deren chemische Zus. und Entstehung (Watson) 140. — Genese der oberschlesischen Erzlagerstätten (Gürich) 310. — Blei- und Zinkerzfeld bei Lintorf am Rhein (Hoppe) 310. — Goldvorkommen in Nordfinland (Solitander) 310. — Mineralreichtümer Sibiriens (Van Scherpenzeel) 310. — Natürliche Salzablagerungen in Ägypten (Bryant) 482. — Entstehung der Mangan- u. Eisenerzvorkommen bei Niedertiefenbach im Lahntal (Bellinger) 600. — Nutzbare Eisenerzlagerstätten, insbesondere das V. von oolithischem Roteisenstein im Wesergebirge bei Minden (Wiese) 600. — Eisenerzlagerstätten Nordwestafrikas (Baum) 804. — Albit im triadischen Dolomit von Kreta (Cayeux) 804. — Eisenerz von Troitsk (Nordural) (Duparc und Mrazec) 804. — Eisensteinvorkommen bei Neumarkt in Obersteier (Hörhager) 804. — Bauxit in Italien (Novarese) 904. — Die Turjiterze Rufslands (Samojloff) 904. — Die J. P. Alibertsche Graphititlagerstätte nächst dem Botoojslsky-goletz (Jaczewsky) 1084. — V. von silberhaltigem Bleiglanz, Kobalt u. Nickelerz bei Pressnitz (Lowag) 1084. — Der Magnetberg (Gora Magnitnaia) u. seine Umgebung (Morozewicz) 1084. — Gewinnung von Steinsalz in Kansas (Crane) 1202. — Nutzbare Lagerstätten Westaustraliens (Krusch) 1203. — Goldlagerstätten des Siebenbürgischen Erzgebirges (Semper) 1202. — Kalisalzlager im Werra Gebiet (Bauer) 1347. — Betrachtungen über den Ursprung des Goldes bei Eula und an einigen anderen Stellen in Böhmen (Barvif) 1469. — Entstehung gewisser devonischer Eisenerzlagerstätten (Harbort) 1469.

Gesteine. Analcim als gesteinbildendes Mineral (Evans) 63. — Eruptivgebiete des böhmischen Mittelgebirges und der amerikanischen Andes (Becke) 904. — Petrographische Unters. des Duppauer Theralitvorkommens (Bauer) 905. —

Verkieselung der Gesteine in der nördlichen Kalachari (Kalkowsky) 1085. — Mechanismus der glutigen Intrusion (Daly) 1205. — Ägyrin und Riebeckit führende Granite von Madagaskar (Lacroix) 1205. — Datoloth unterhalb Lütic bei Bervun (Mähren) (Slavik und Fiser) 1347. — Alkalisyenit von Malga Gardone (Ippen) 1469. — Die kataklastischen Massengesteine des Kyffhäusers (Luedecke) 1469.

Organogene. Steinkohlenbecken von Heraklea in Kleinasien (Simmersbach) 141. — Naphta und ihre Fundstellen (Winkel) 310. — V. von Phosphaten, Asphaltkalk, Asphalt und Petroleum in Palästina und Ägypten (Blanckenhorn) 906. — Untersuchungen über italienische Erdöle (Balbiano u. Zeppa) 1085.

Wässer, Quellen. Analyse des W. vom Hinton (Brown) 600. — Das neue Leitungswasser der Stadt Berlin in chemischer und bakteriologischer Beziehung (Haack) 600. — Physikalische Untersuchung der Gasteiner Thermen (v. Than) 845. — Bedeutung des Kieselsäuregehaltes von Gebirgswässern (Headden) 846. — Anwendung des Fluoresceïns bei unterirdischer Hydrologie (Martel) 1206. — Chemische Unters. des Stauffenbrunnens zu Göppingen (Fresenius) 1347. — Gesetze der Wüstenbildung (Stromer) 1347.

Luft und Gase. Ggw. von Argon in der Bordeuquelle (Moissan) 65; von Argon, CO und KW-stoffen in den Fumarolengasen des Mont Pelé (Moissan) 65.

Meteorite. Südaustralischer Meteorit (Goyder) 65. — Meteoreisen von Augusta Cor, Virginia (Campbell u. Howe) 141. — Andover Meteorit (Ward) 311. — Der Meteorstein von Zavid (Berwerth) 1206.

Vulkanische Produkte, Lava, Asche. Analyse des Vulkanstaubes von „La Soufrière“ (Coppock) 66. — Die Prodd. der letzten Eruption am Vulkan S. Maria in Guatemala (Bergeat) 1348.

XII. Analytische Chemie.

Das Leuchtgas als analytische Fehlerquelle (Beythien) 311. — Analytische Chemie (Medicus) 1206.

Apparate.

Bürette u. Normallsgg. zur Best. von N nach der Kjeldahl-Methode (Bosworth) 142. — Kohlensäurebestimmungsapparat (Dowzard) 142; (Waegner) 1021. — Neuer Apparat zur Bestimmung von Grubengas (Schreiber) 142. — Scheidevorrichtung für verschieden schwere Fll. (Holde) 260. — Bestimmung des Harnstoffs u. ein neues Ureometer (Sellier) 260. — Normaltropfenzähler (Yvon) 261. — Sollen die chemischen Meßgefäße nach der alten Mohrschen Methode oder nach der neuen in Frankreich u. Deutschland angenommenen offiziellen Methode graduiert werden? (Sachs) 391. — Neues Eudiometer (Silberberg) 391. — Quantitative Gewichtsanalyse mit sehr kleinen Substanzmengen (Nernst u. Riesenfeld) 520. — App. zur gasometrischen Best. des Metalls im Zinkstaub u. zu anderen analogen Bestimmungen (de Koninck) 521. — App. zur Schwefelbest. in Eisen u. Stahl (Kleine) 522. — Die Meniskuskorrektionswerte des Quecksilbers u. W. (Winkler) 601. — App. zur Stickstoffbest. (Marquis) 634. — Kalibrierungsmethode für Büretten (Horn und Van Wagener) 737. — Prüfung von Steinkohlenteer u. Ölen u. eine verbesserte Destillierblase (Jayne) 846. — Apparat zur Best. minimaler Zuckermengen in Abfall- u. Speisewässern (Vosátka) 847. — Zur Praxis der Alkylbestimmungen (Decker) 907. — Rapid-Analysentrichter (Gwiggner) 907. — Filtriervorrichtung für Goochsche Tiegel (Waegner) 962. — Neuer Kjeldahl-Apparat (Vogtherr) 1141. — Bestimmung des spez. Gewichtes von Fll., besonders von fl. Ölen (Freundlich) 1206. — Meniskus-Visier-Blende (Göckel) 1207. — Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse (Schloesser) 1207. — Geißlerscher Kohlensäurebestimmungsapparat zum Gebrauche in den Tropen (Kuyt) 1389. — Trockenapparat (Bohn) 1469. — App. zum selbsttätigen Auswaschen von Niederschlägen im Filter (Schumacher) 1470.

Optische Analyse.

Unters. des Milchserums mit dem Zeifsschen Eintauchrefraktometer (Matthes u. Müller) 142. — Quantitative Bestimmungen wässriger Lösungen mit dem Zeifsschen Eintauchrefraktometer (Matthes und Wagner) 461. — Polarimetrische Bestimmungen (Prinsen Geerligs) 906. — Spektralanalyse im Jahre 1902 (Precht) 1389.

Elementaranalyse.

Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel bei der Elementaranalyse (Dennstedt und Hassler) 634. — Verbrennungen mit Kupferoxydasbest (Lippmann) 737. — Vertreibung des kondensierten W. bei der organischen Elementaranalyse (Waegner) 963. — Parrsches Verfahren zur Best. der Verbrennungswärme (Offerhaus) 1086. — Best. der Verbrennungswärme mit Hilfe von gebundenem Sauerstoff und die Parrsche Methode (Langbein) 1470. — Best. von Verbrennungswärmen mit dem Hempelschen Kalorimeter (Moeller) 1471.

Gasanalyse.

Fortschritte auf dem Gebiete der Gasometrie bezw. Gasmessung u. Gasanalyse (Alexander) 143. — Reduktion von Stickoxyd durch alkalisches Pyrogallol (Oppenheimer) 143. — Anwendbarkeit der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei Gasgemischen (Charitschkoff) 311. — Gasometr. Best. des Weinsteins (de Saporta) 461. — Fraktionierte Verbrennung von Gasen mittels Palladiumasbest (Brunck) 523. — Trennung von Gasgemengen durch die Centrifugalkraft (Claude und Dencoussy) 601. — Bereitung einer ammoniakalischen Kupferchlorürlsg. für die Zwecke der Absorptionsgasanalyse (Waegner) 963. — V. u. Best. von Methanhomologen im Ölgas (Graefe) 1389.

Bodenanalyse.

Best. der Phosphorsäure u. des Kalis im Boden (Williams) 143. — Trennung u. Best. von Alkalien im Boden (Pettit) 144. — Mechanische Bodenanalyse (Schloesing père) 392. 737. 908. — Chemische Analyse des Bodens (Corradi) 805. — Verhalten der Phosphorsäure im Boden gegen organische Säuren (Daikuhara) 963.

Wasseranalyse.

Quantitative Best. der stickstoffhaltigen Bestandteile des Meerwassers (Geelmuyden) 144. 963. — Wasseruntersuchung (Monhaupt) 144. — Analyse des Thermalwassers von Kaplan (Mazhar) 312. — Physikalische Analyse der Mineralwässer (Roloff) 312. — Bakteriologische Untersuchung des W. (Jollyman) 392. — Best. des im Wasser gelösten Sauerstoffs (Grégoire) 461; der Nitrate (de Koninck) 461; des Filtrationseffektes der Grundwässer (Kabrhel) 601; der Salpetersäure im W. (Müller) 633. — Einfl. des destillierten W. auf die Best. der Oxydierbarkeit in Trink- u. Abwässern mittels Permanganatlsg. (Noll) 635. — Nachweis der Prodd. der Verunreinigung des Wassers durch das schwefelsäurehaltige Methylviolett u. die Diazobenzolsulfosäure (Causse) 639. — Best. der Kohlensäure im Trinkwasser (Forbes u. Pratt) 682; des im W. gelösten Sauerstoffs (Kaiser) 788; organ. Substanzen in Wässern (Lenormand) 788. — Physikalisch-chemische Analyse der Mineralwässer (Hintz und Grünhut) 805. — Modifizierte Chlorbest. für die Abwasserdesinfektion mittels Chlorkalk (Schultz) 805. — Kolorimetrische Best. von Nitriten u. Nitraten in W. (Richardson u. Hollings) 963. — Ggw. von Nitriten in Quellwässern (Dienert) 1142. — Auftreten von Eisen und Mangan im Wasserleitungswasser (v. Raumer) 1142. — Beobachtungen auf dem Gebiete der Wasseruntersuchungen (Grosse-Bohle) 1390. — Abscheidung u. Best. des Eisens u. der Phosphorsäure im W. (Causse) 1471.

Elektroanalyse.

Quantitative elektrolytische Metallabscheidung (Denso) 261. — Quantitative Fällung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse (Nissenson und Danneel) 847. — Anwendung einer Quecksilberkathode bei der elektrochemischen Analyse (Smith) 1207. — Metalltrennungen auf elektrolytischem Wege (Smith) 1210. — Schnelle Fällung von Metallen auf elektrolytischem Wege (Exner) 1210.

Physiko-chemische Analyse.

Physikalisch-chemische Analyse physiologischer Fll. (Guye u. Bogdan) 66.

Mafsanalyse.

Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse (Knecht u. Hibbert) 145. — Borax als Urmafs in der Sättigungsanalyse (Witte) 462. — Volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit (An-

drews) 523. — Titrationen mit Jodkalium (Andrews) 682. — Kaliumtetroxalat als Titersubstanz (Kühling) 1390.

Indikatoren. Verhalten von salpetriger Säure gegen Methylorange (Lunge) 216. Eigenschaften des Phenolphtaleïns in Ggw. von Alkalibicarbonaten u. -carbonaten (Giraud) 393. — Paranitrophenol als Indikator (Goldberg und Naumann) 462. — Jodcyan als Indikator für Säuren (Kastle u. Clark) 789. — Methylorange und Phenolphtaleïn (Bonnema) 963. — Darst. eines neuen, sehr empfindlichen Indikators aus m-Toluidin (Tröger und Hille) 1142. — Extrakt von Irisblüten als empfindlicher Indikator (Ossendowsky) 1471.

Normallösungen. Titrimetrische Eisenbest. mittels Permanganats (Skrabal) 636. — Anwendung des normalen Natriumoxalats in der Maßanalyse (Sörensen) 636. — Volumetrische Anwendung von Fehlingscher Lsg. (Harrison) 908. — Titerstellung des Kaliumpermanganats (Classen) 964; der Kaliumpermanganatlsg. für Calcium- u. Oxalsäurebestimmungen (Walland) 964. — Einstellung von Kaliumpermanganatlsgg. und die Verwendung desselben bei der volumetrischen Best. des Eisens (Gardner, North u. Naylor) 1209.

Mikroskopische Analyse.

Technik der Elastinfärbung (Fischer) 146. — Eisen-Karmalaun (de Groot) 848. — Zwei botanische Tinktionsmethoden. Die Safflor-Berlinerblau-Alkannatinktur (von Tompa) 908. — Neue quantitative Untersuchungsmethode (Teclu) 1143. — p-Nitrophenylhydrazin als mikrochemisches Reagens (Behrens) 1471.

Analyse von Mineralien.

Aufschließung der Galenoide und Chalcopyrite (Boucher) 1148. — Analyse der „Minettes“ genannten Eisenerze (Wencelius) 1391. — Ersatz für die Gesteinsanalyse (Sollas) 1471. — Genauigkeit von Gesteinsanalysen (Dittrich) 1172.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Qualitative Analyse für alle Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe (Noyes, Sammet u. Robinson) 1144. — Genauigkeit der für den Nachweis von Metallen benutzten Proben (Jackson) 1254.

Metalloide.

Sauerstoff. Technische Ozonbestimmung (Brunck) 1022.

Schwefel. Ermittlung des Schwefelgehaltes in Kohlen, Erdölen, Bitumen und ähnlichen Körpern, sowie in organischen Verbb. (von Konek) 217. — Schwefelbestimmung im Harn mittels Natriumsuperoxyd (Modrakowski) 261. — Best. der Persulfate (Vitali) 312; (Marie und Brunel) 1144. — Schweflige Säure im Wein (Mathieu) 223. — Best. von schwefliger Säure in Weinen (Chuard) 469. — Schwefelbest. im Roheisen (Seyler) 393. — Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat (Müller) 462. 1209; (Müller und Dürkes) 964. — Neue Methode, Schwefelsäure zu bestimmen (Raschig) 462. 771. — Best. der Schwefelsäure bei Ggw. von Zink (Thiel) 523. — Quantitative Best. des Schwefels durch Wasserstoffsuperoxyd (Petersen) 637; von Schwefelsäure (Silberberger) 848. — Best. von Schwefel in Pyriten (Lunge) 1209. — Schwefelbestst. in Kohlen und Koksen (Nowicki) 1209; im Leim, nebst einigen Bemerkungen über Schwefelbestst. mit Hilfe der Mahlerschen Bombe (Krummacher) 1391. — Konekesches „Rapid“-Schwefelbestimmungsverfahren. Selbsttätige Reduktion von Metallsalzen mittels Superoxyden der Alkali- u. Erdalkalimetalle u. Kohle (Schillbach) 1472.

Selen. Quantitative Trennung des Selens vom Tellur (Pellini) 965; Best. des Selens (Pellini und Spelta) 1023.

Tellur. Quantitative Best. des Tellurs durch Elektrolyse (Pellini) 1472.

Chlor. Nachweis von Chloriden, Bromiden u. Jodiden (Benedict u. Snell) 849. — Best. von Kohlendioxyd neben Chlor, besonders in elektrolytischem Chlor (Offerhaus) 1391.

Brom. Gasvolumetrische Best. von Bromaten (Schlötter) 1255. — Reduktion von Alkalibromaten mit Hydrazin- und Hydroxylaminsulfat (Schlötter) 1255.

Jod. Nachweis von Jod in seinen Verbb. mit Metallen (Riegler) 772. — Einw. der Borsäure auf Jodide; ihre Anwendung zur Abscheidung des Jods aus Jodiden bei Ggw. von Bromiden und Chloriden (Baubigny und Rivals) 1256. — Bedingungen für die Abscheidung von Jod in Form von Kupferjodür in einem Gemisch von Alkalichloriden, -bromiden und -jodiden (Baubigny u. Rivals) 1473.

Fluor. Quantitative Best. von Fluor im Wein (Beckurts und Lehrmann) 146.

Stickstoff. Anwendbarkeit der Schlösingschen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen (Luchti und Ritter) 146. — Volumetrische Bestimmung des Salpeterstickstoffs (Debourdeaux)

463. — Vergleichende Stickstoffbestimmungen (Kellner) 463. — Stickstoffbest. nach Kjeldahl (Kutscher u. Steudel) 463; (Malfatti) 965; (Sörensen u. Pedersen) 1256; im Kreatin (Beger, Fingerling und Morgen) 806. — Ammoniakbest. (Schittenhelm) 463; (Bayer) 740. — Best. des Ammoniaks im Harn (Krüger u. Reich) 605. — Über die von Kutscher u. Steudel beobachtete Unsicherheit in der Methode der Stickstoffbest. nach Kjeldahl (Schöndorff) 683. — Modifikation der volumetrischen Stickstoffbest. nach Dumas (Bader und Stohmann) 740. — Bestimmung des Ammoniaks in Weinen (Laborde) 744; des Ammoniak-Stickstoffs in den Mistellen und Weinen (Desmoulière) 914. — Einwirkung von $KMnO_4$ auf Indigo und Bestimmung der Nitrate nach der Indigokarminmethode (Lang und Wilkie) 965. — Qualitativer Nachweis und quantitative Best. des Ammoniaks und seiner Salze durch pikrinsaures Natrium (Reichard) 1144. — Best. des Nitratstickstoffs neben organischem Stickstoff (Pfeiffer) 1145. — Ammoniakbest. (Folin) 1263. — Reduktion der Salpetersäure in Metallnitraten zu Ammoniak durch den elektrischen Strom (Easton) 1392. — Best. von Hydroxylamin (Jones u. Carpenter) 1392.

Argon, Helium etc. Best. des Argons in der Atmosphäre (Moissan) 1210.

Phosphor. Analyse von Wiborghphosphat u. Thomasphosphat (Weibull) 67. — Unhaltbarkeit der Citratmethode zur Best. der Phosphorsäure in Thomasschlacken (v. Lorenz) 146. — Best. der Phosphorsäure im Dünger (Sutherst) 393. — Quantitative Best. von Phosphaten im Mageninhalt (Clowes) 524. — Jodometrie des Phosphors (Rupp) 683. — Best. freier Phosphorsäure u. Menge derselben in Superphosphaten (Herzfelder) 684. — Best. ausnutzbarer Phosphorsäure und Kali in Kalkböden (Cousins und Hammond) 741. — Kolorimetrische Methode zur Best. von Phosphaten in Ggw. von Kieselsäure (Schreiner) 1392.

Arsen. Zurückhalten des Arsens durch Tierkohle (Marshall und Ryan) 217. — Best. des Arsens in Brennmaterialien (Thorpe) 394. 684. — Maßanalyt. Arsenbest. (Kleine) 394. — Nachw. und Best. von Arsen in organischen Substanzen (Gautier) 524. 772. — Arsen im Meerwasser, Steinsalz, Kochsalz, Mineralwässern etc. (Gautier) 638. 684. 850. — Anwendung der kalorimetrischen Bombe zum Nachweis des Arsens im Organismus (Bertrand) 685. 1086. — Best. des Arsens in seinen Erzen und in den metallurgischen Nebenprodd. (Prost und v. Winiwarter) 741. — Elektrolytische Best. geringer Mengen Arsens, besonders in Braumaterialien (Thorpe) 741. — Nachweis u. Best. minimaler Spuren Arsens (Gautier) 849. — Reinigung des Schwefelwasserstoffs für die Arsenbest. (Gautier) 850. — Gerichtliche Chemie des Arsens (Kippenberger) 965. — Modifikation der Avery-Beansschen Methode zur Best. des Gesamtgehaltes an Arsentrioxyd im Parisergrün (Haywood) 1256. — Best. der arsenigen Säure im Parisergrün (Avery) 1473.

Antimon. Elektrolyt. Best. des Antimons u. Trennung desselben von Zinn (Fischer) 464. — Titrimetrische Best. des Antimons in Hartblei (Nissenson und Siedler) 601. — Trennung von Antimon und Zinn mittels Oxalsäure (Henz) 1257. — Quantitative Best. des Antimons (Youtz) 1393.

Kohlenstoff. Unterscheidung von Braun- und Steinkohle (Donath u. Ditz) 147. — Perkins Nachweis von Dicarbonaten (Taylor) 147. — Kohlenstoffbest. in Stahl durch direkte Verbrennung in Sauerstoff (Dufty) 313.

Silicium. Vereinfachung der Silikatanalyse durch Anwendung von Ameisensäure (Leclère) 525. — Best. des Siliciums im Schmiedeeisen (Horsley) 966. — Analyse von Ferrosilicium (Lidholm) 1394.

Metalle.

Anwendung des Bleisuperoxyds in der Analyse (Bogdan) 394. — Analyse von Bronzen und Lagermetallen (Walters und Affelder) 525; von Blei-Zinn-Antimonlegierungen (Burman) 806. — Metalltitrationen mittels Jodsäure (Rupp) 1024.

Kalium. Best. des Kaliums auf gasovolumetrischem Wege (de Saporta) 461. — Titrimetrische Best. des Kaliums als Kaliumwismutthiosulfat (Küster u. Grüters) 908. — Kolorimetrische Methode zur Best. kleiner Mengen Kalium (Hill) 1258. — Best. geringer Mengen von Kalium in wss. Lsg. (Cameron und Failyer) 1473; von Kalium und Natrium im Harn und anderen Substanzen organischen Ursprungs (Hurtley und Orton) 1474.

Natrium. Volumetrische Bestimmung des Natriumsulfids (Battegay) 903.

Thallium. Quantitative elektrolytische Thalliumbest. als Oxyd durch anodische Ausfällung (Heiberg) 217.

Calcium. Prüfung von Calcium carbonicum praecip. auf Magnesium (Witte) 464. — Volumetrische Best. von Kalk und Magnesia (d'Anselme) 639. — Quantitative Trennung von Kalk u. Magnesia

auf indirektem Wege (Christomanos) 1145.
Barium. Trennung und gleichzeitige Best. des Baryts, des Strontians und des Kalkes (Robin) 685.
Strontium. Nachw. des Strontiums neben dem Calcium durch Kaliumchromat und Ammoniak (Reichard) 966. — Qualitativer Nachw. der sämtlichen Erdalkalimetalle nebeneinander durch Anwendung von Kaliumbichromat und Ammoniak (Reichard) 1211.
Aluminium. Industrie und Analyse des Bauxits (Band) 966.
Cer u. seltene. Best. des Cers (Waegner und Müller) 67. — Trennung des Cers von seinen Begleitern (Drossbach) 276. — Gehaltsbest. der Oxyde von Didym und Erbium mittels der Absorptionsbanden ihrer Lsgg. (Purvis) 1394.
Chrom. Analyse der Chromsäure und ihrer Ammoniumsalze (Dobroserdoff) 313. — Kolorimetrische Best. von Chrom in Geweben (Richardson, Mann und Hanson) 967.
Eisen. Zus. des Eisens von Ovifak u. der bituminösen Kohle aus Westergötland (Winkler) 67. — Formen des Siliciums im Eisen (Naske) 147. — Analyse des Ferrochroms (Jaboulay) 148. — Elektrolyt. Trennung von Eisen u. Mangan (Köster) 850. — Genauigkeit der Acetatmethode bei der Trennung von Eisen u. Mangan (Mittasch) 850. — Quantitative Best. des Eisens neben Zirkon nach Rivot (Gutbier und Trenkner) 909. — Gehaltsbest. von arsensaurem Eisenoxydul (Nicholls) 909. — Farbprobe bei kohlenstoffreichem Stahl (Auchy) 1258.
Zink. Verbesserung der Trennungsmethode von Zink u. Nickel (Lewis) 395. — Elektrolyse alkalischer Zinklsgg. (Amberg) 602. — Jodometrische Best. des Zinks mit Ferrocyankalium (Rupp) 685. — Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen (Vitali) 685. — Amerikanische Zinkblenden. Zinkbestimmungsmethoden (Herting) 1145. — Best. des Zinks in Zinkerzen (Küster und Abegg) 1146.
Mangan. Elektrolytische Trennung von Mangan und Eisen; von Aluminium und Eisen oder Nickel; von Zink und Eisen (Hollard und Bertiaux) 66. 1086. — Fällung des Mangans durch Persulfat in saurer Lösung (Baubigny) 148. — Oxydation der Mangansalze durch Persulfate in saurer Lsg. (Baubigny) 465. — Neue Methode zur Trennung von Mangan und Eisen (Dittrich) 465. — Best. des Mangans als Schwefelmangan (Raab u. Wessely) 639; des Mangans bei Anwesenheit von Eisen (v. Knorre) 1087. — Elektrolyt. Best. von Mangan und seine Trennung von Eisen und Zink (Scholl) 1394.
Kobalt. Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel und zur volumetrischen Best. des Kobalts (Taylor) 1087.
Nickel. Elektrolyt. Fällung von Nickel aus Phosphatlsgg. (Taggart) 1395.
Uran. Best. des Urans und Uranylphosphats mittels Zinkreduktor (Pulman) 851.
Blei. Nachw. von Blei u. Mangan (Trillat) 68. — Best. des Bleies und Silbers auf trockenem Wege in Kupfer- und Antimonerzen (Prost und Lecocq) 852. — Amerikanische Weichbleisorten u. Analyse des Bleies (Herting) 967. — Analyse des Bleiglanzes (Murmann) 1087.
Quecksilber. Technische Best. des Quecksilbers in den Zinnobererzen (Montanari) 69. — Best. des Quecksilbers (Litterscheid) 526. — Nachweis des Quecksilbers im Harn (Oppenheim) 641. — Titration von Hydrargyrum praecip. alb. (Rupp) 1025. — Titrimetrie von Merkuro- + Merkurisalzlsgg. (Rupp) 1025.
Silber. Elektrolyt. Best. kleiner Quantitäten Silbers bei Ggw. einer größeren Menge Bleies (Arth und Nicolas) 527. — Trennung des Silbers vom Antimon durch Elektrolyse (Fischer) 1211.
Kupfer. Volum. Best. des Kupfers mittels xanthogensauren Kaliums (Oddo) 395. 1146.
Wismut. Volumetrische Best. von Wismut als Molybdat und dessen Trennung vom Kupfer (Riederer) 1212.
Titan. Best. des Titans (Bain) 1475.
Vanadium. Best. des Vanadiums in Legierungen (Nicolardot) 396. 639. — Neue Methode zur Best. des Vanadiums u. deren Anwendung auf metallurgische Prodd. (Campagne) 1088. 1146.
Zinn. Wrkg. des an Eisen gebundenen Kohlenstoffs auf die Zinnprobe (Riggs und Merriam) 909. — Einw. von Wasserstoffperoxyd auf die Sulfosalze von Zinn, Antimon und Arsen (Kolb) 1395.
Gold. Trennung von Gold und Platin (Willstätter) 218. — Jodometrische Goldbest. in verdünnten Lsgg. (Maxson) 852.
Platin. Platin und seine Legierungen mit edlen Metallen (Neveu) 149. — Verhalten einiger Platinamalgame gegen Salpetersäure (Farugi) 1475.
Palladium, Iridium, Osmium etc. Qualitative u. quantitative Analyse des Osmiumiridiums (Leidié u. Quennessen) 218. 741.

Analyse organischer Verbindungen. Reagenzien.

Reagens auf Aldehyde (Manget u. Marion) 219. — Van Deensches Reagens auf

Blutflecken (Vitali) 313. — Anwendung von Acetonacetylenlsgg. in der analytischen Chemie (Waegner) 597. — Furfurol und einige Aldehyde der aromatischen Reihe als Reagens auf Fuselöl bezw. Isoamylalkohol im rektifizierten Weingeist (Komarowsky) 742. — Eisenchlorid als Reagens auf Weinsäure, Oxalsäure und Citronensäure (Rosenthaler) 1025. — Wenzellsche Rk. und Identitätsrkk. des Strychnins (Guérin) 262. — Anwendung der Hefe als Reagens in der Nahrungsmittelchemie (Prior) 1395.

Reaktionen.

Rk. mit schwefligsäurehaltigem Methylviolett (Causse) 149. — Zuckerprobe mit oxalsaurem Phenylhydrazon (Riegler) 149. — Die Kohlehydratgruppe im Eiweifsmolekül (Osborne und Harris) 150. — Verschärfung der Seliwanoffschen Rk. (Rosin) 262. — Rk. von Urochrom mit Acetaldehyd (Garrod) 602. — Molybdänphosphorsäurereaktion (Reichard) 806. — Jod-Tannin-Rk. als empfindlichste Methode zum Nachw. von Hydroxylionen (Vaubel) 1477.

Farbenrkk. von Chloroform Bromoform und Jodoform (Dupouy) 603.

Rkk. des Pinakolins u. Pinakons (Denigès) 396.

Charakter. Reaktion der freien Weinsäure (Ganassini) 1476.

Reaktionen des Hermophenyls (Natriummerkuridisulfophenat (Barral) 909. — Rk. auf Fruchtgerbstoffe und andere Pflanzengerbstoffe (Kelhofer) 1090. — Rk. des Ursons (Hirschsohn) 1026. — Neue Farbreaktionen des Abrastols (Asaprols) (Barral) 910.

Rk. auf Cocain (Siemssen) 466. — Alkaloidfarbenrkk. (Kebler) 528. — Fällung einiger Alkaloide mittels Uraniumnitrat (Morphinrk.) (Aloy) 396. — Farbenrkk. des Narkotins mit Rohrzucker und konzentrierter Schwefelsäure (Wangerin) 772. — Farbenrkk. des Morphins und Codeïns (Gabutti) 807.

Tryptophanrk. verschiedener Proteïne (Osborne und Harris) 910.

Sesamöl (Kreis) 1214. — Sesamölrk. mittels Zinnchlorürs (Soltsien) 466. — Halphensche Rk. in gefärbter Butter (Utz) 466. — Salpetersäureprobe für Baumwollsamenöl (Coste und Shelbourn) 528.

Nachweis und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

Best. von Halogenen in organischen Verbb. (Baubigny und Chavanne) 69. 742. — Aschebest. in Brot u. anderen Nahrungsmitteln (Schoorl u. Van Pienbroek) 150. — Verwendung von calcinierter Magnesia für die Veraschung organischer Substanzen (Klein) 968. — Oxydation organischer Substanzen durch Persulfate in saurer Lsg. (Dittrich) 1215.

Quantitative Best. des Methyls am Stickstoff (Goldschmiedt und Hönigschmid) 219. — Verwendung von Magnesia usta zur Best. des Amidstickstoffes (Müller) 219. — Methoxyl- und Glycerinbest. (Stritar) 1148.

Quantitative Best. des Fuselöles (Isoamylalkohols) in rektifizierten Spriten mittels Salicylaldehyds (Komarowsky) 1396. — Prüfung von Holzgeist (Fawsitt) 968.

Formaldehyd. Formaldehydbestimmung (Reuter) 150. — Bestimmung von Formaldehyd in der Luft (Romijn u. Voorthuis) 262. — Formalin (Wynne) 397. — Best. des Formaldehyds in Lösungen (Lemme) 911. — Formaldehydbest. für das pharmazeutische Laboratorium (Vanino) 1258. — Methode zur Best. von Formaldehyd (Smith) 1397.

Jodometrische Gehaltsbest. von Chloralhydrat (Rupp) 686. — Best. des Acetons in W., Methyl- u. Äthylalkohol (Zetzsche) 686.

Glycerin. Neue Best. des Glycerins (Buisine) 70. — Best. des Glycerins in Rohglycerin (Lewkowitsch) 397. — Glycerine des Handels, ihre Prüfung und Verwendung (Heller) 607.

Säuren. Best. der Salicylsäure (Harvey) 397. — Gasometrische Best. der Ameisensäure u. ihrer Salze (Wegner) 639. — Ermittlung u. Best. von Mineralsäuren in Essigsäure u. Essig (Schidrowitz) 742. — Best. der Malonsäure u. ihre Salze durch Kaliumpermanganat (Durand) 968.

Reduktion alkal. Kupferlsg. durch Glucose in der Kälte (Gawalowski) 1260. — Analyse des Glykogens (Pflüger) 220. — Best. der Zellulose und des Lignins in den Futter- u. Nahrungsmitteln (König) 1147; der Kohlensäure bei Ggw. von Sulfiten, Sulfiden und organischen Substanzen (Stanek und Milbauer) 1146. — Methoden zur Best. von Harnstoff (Hoffmann) 1147.

Cyanverbindungen. Analyse von Eisencyaniden (Dittrich und Hassel) 220. — Bestimmung und Trennung von Cyanverbindungen u. deren Verunreinigungen (Feld) 1398. — Volumetrische Best. alkalischer Nitroprussiate u. löslicher Kadmiumsalze (Fonzes-Diacon u. Carquet) 597. — Jodometrische Gehaltsbest. von Hydrargyrum cyanatum (Rupp u. Schiedt) 687. — Volumetrische Best. von Blausäure u. Quecksilber (Andrews) 911. —

Methode von Solera und Nachweis der Thiocyansäure (Ganassini) 466.
Best. der Purinstoffe in tierischen Organen mittels der Methode des korrigierten Wertes (Burian u. Hall) 221. — Best. von Benzol im Leuchtgas (Dennis und O'Neill) 150. — Gewichtsanalytische Best. des Zimtaldehyds (Hanus) 1091. — Jodometrische Methode zur Best. des Benzidins und Tolidins (Roesler u. Glassmann) 1147. — Nachweis von Pyramidon (Kobert) 262. — Best. des Pyridins in wss. Lsg. (François) 742.
Kohlehydrate. Stärkebestimmung in pentosanhaltigen Substanzen (Weiser und Zaitschek) 70. — Bestimmung der Kohlehydrate im Kot (Weiser u. Zaitschek) 71. — Restierende Fehlerquelle der optischen Zuckeranalyse (Wiechmann) 263. — Festsetzung einheitlicher Polarimeterskalen (Dupont) 399. — Best. des präexistierenden Zuckers im Malze (Mason) 399. — Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur und der Wellenlänge (Schönrock) 399. — Best. von Zucker (Ley u. Dichgans) 772. — Wägemethoden zur Best. von reduzierenden Zuckern u. Vergleichung derselben mit der Centrifugalmethode (Ducháček) 907. — Best. des Stärkegehaltes in der Preßhefe (Neumann-Wender) 852. — Sollen die durch Bleiessig in Zuckerlsgg. erzeugten Ndd. in Rechnung gezogen werden? (Gonnermann) 912. — Best. von käuflicher Glucose in Melassen, Sirupen und Honig (Leach) 1261. — Raffinosebestst. (Davoll jr.) 1400.
Best. des Stärkeverflüssigungsvermögens des Malzes (Lintner u. Sollied) 152. — Best. der diastatischen Wirksamkeit (v. Eglofstein) 153. — Milchagar als Medium zur Demonstration der Erzeugung proteolytischer Enzyme (Eykman) 400.
Eiweifsstoffe. Bestimmung der Eiweifsstoffe und anderer Stickstoffverbindungen in Pflanzen (Nedokutschajew) 70. — Best. des Kaseïns (Richmond) 398. — Albumintrennung aus Vogeleiweifs (Panormoff) 1260.
Alkaloide. Quantitative Best. von Strychnin (Smith) 224. — Nachw. des Chinins in den Fll. des Organismus mit Hilfe seiner fluoreszierenden Eigenschaften (Denigès) 262. — Quantitative Trennung von Strychnin u. Chinin (Harrison u. Gair) 912.
Farbstoffe. Quantitative Bestimmung des Indigos in Substanz und auf der Faser (Möhlau und Zimmermann) 71. — Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege (Formánek) 152. 1093. — Verbesserte Methode zur Analyse des Indigos mit Hydrosulfit (Binz und Kufferath) 398. — Indigoanalyse nach Möhlau und Zimmermann (Grandmougin) 530. — Vergleichende Prüfung der Permanganat-, Küpen, Hydrosulfit- und Essigschwefelsäuremethode zur Analyse des Indigos (Möhlau u. Zimmermann) 530. — Nachweis von Curcuma in Rhabarber (Griggi) 969.
Bitterstoffe. Best. des Cantharidins in den Canthariden 263.
Gerbstoffe. Absorption von Nicht-Tanninsubstanzen durch Hautpulver und ihr Einfluſs auf die Best. des Tannins. (Procter und Blockey) 153 — Chromhautpulverfrage (Paessler und Appelius) 317.
Mineral- und Erdöle. Säuregehalt gefärbter Mineralöle (Marcusson) 154. — Best. von weichem Asphaltpech in dunklen Mineralcylinderölen (Holde) 154. — Prüfung von Leuchtpetroleum mittels der sogenannten Natronprobe (Holde) 155. — Best. von Mineralöl im Harzöl (Lewkowitsch) 400. — Mineralölanalyse u. Mineralölfabrikation (Singer) 1028.
Ätherische Öle und Harze. Der Brechungsindex ätherischer Öle (Parry) 916. — Prüfung des Terpentinöles (Vèzes) 916. — Best. von Eugenol im Nelkenöl (Spurge) 1093. — Untersuchung von Terpentinöl (Utz) 1477.
Analyse von Kautschukwaren (Weber) 689. 1027. — Chemische Konstanten fossiler Harze (Worstall) 917.
Wachse. Analytische Konstanten und Zus. des Myrtlewachses (Smith u. Wade) 468. — Untersuchung des Bienenwachses (Berg) 604. (Dieterich) 744.
Wein. Milchsäure im Wein (Sostegni u. Prandi) 469. — Der griechische Resinatwein (Dambergis) 529. — Physik. Methode zum Nachweis und zur Best. des Wasserzusatzes bei den Weinen (Maneuvrier) 689. — Chem. Best. des Alkoholgehaltes der Weine (Martin) 745. — V. u. Best. der organischen Säuren des Weines (Partheil) 745. — Löslichkeit der Malate, Succinate, Tartrate u. Citrate von Blei, Calcium, Barium und Silber (Partheil und Hübner) 1026. — Best. der Bernsteinsäure im Weine nebst Bemerkungen über die Best. der Äpfelsäure u. der Milchsäure im Weine (Kunz) 854. — Best. des Rohglycerins im Wein mittels der Jodidmethode (Zeisel und Fanto) 1148.
Bier. Extraktbest. im Bier (Ackermann u. v. Spindler) 316.
Mehl. Kolorimetrisches Verfahren der Stärkebest. von Dennstedt und Voigtländer (Witte) 528. — Unters. und Be-

urteilung von eigelbhaltigen Nahrungs- und Genufsmitteln, insbesondere von Eierteigwaren u. Eierkognak (Juckenack) 743. — Best. des Stärkemehlgehaltes von Kartoffeln (Mallée) 1091.

Honig. Honigfälschungsfrage (Ley) 687.

Marmelade. Untersuchung u. Beurteilung eingekochter Beeren und Fruchtmarmeladen (v. Raumer) 315.

Schokolade, Kakao. Best. der Schalen im gemahlenen Kakao (Drawe) 151. — Bestandteile von Kakao u. Kola u. ihre Best. (Dekker) 151. — Kakao u. Schokolade (Welmans) 467. — Best. der Fettsubstanz in Schokoladen etc. (Leys) 773. — Methode der Zuckerbest. in Schokolade (Steinmann) 773. — Quantitative Best. der Xanthinbasen in Kakao u. Schokolade (Fromme) 808.

Thee. Theeuntersuchungen (Pellens) 913.

Milch. Methode zur schnellen Best. des Fettes in der Milch (Fouard) 222. — Rkk. zur Unterscheidung von roher u. gekochter Milch, sowie zum Nachw. von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch (Arnold u. Mentzel) 314. — Erkennung von Kuhmilchmischungen mit Kälberrahm mittels der Baudouinschen Rk. (Lauterwald) 314. — Nachw. von gekochter u. ungekochter Milch (Utz) 400. 913. 968; einer Erhitzung der Milch (Siegfeld) 640; 1091; — Milchuntersuchung (Van Haarst) 640; (Jolles) 853. — Methode zur Erkennung der Milch von kranken Tieren (Ripper) 969. — Best. von Formaldehyd in Milch (Smith) 1397. — Milchfettbest. nach Gerber (Utz) 1401.

Käse. Trennung stickstoffhaltiger Körper (Van Slyke) 1149.

Blut. Analyse der Gase des Blutes unter verschiedenem Barometerdruck (Mosso u. Marro) 687. — Veränderung der Gase des Blutes (Mosso und Marro) 688. — Nachweis und Best. des Harnstoffes in den Geweben u. im Blute der Wirbeltiere (Grénhant) 1149. — Chem. Blutuntersuchung (Jolles) 1150.

Fette und fette Öle. Nachweis von Cottonöl u. Sesamöl in Fetten (Wauters) 69. — Neue Fettbestimmungsmethode (Lehmann) 468. — Fettbestimmung (Völtz) 603. — Best. des Fettgehaltes tierischer Fll. nach Pflüger-Dormeyer (Kumagawa u. Suto) 1091. — Fettbest. in Butter (Van Waegeningh) 1026.

Untersuchung von Wollolelnen (Marcusson) 151; über den chinesischen Pflanzentalg (Zay u. Musciacco) 223. — Nachw. von Eigelb in Margarine (Fendler) 743.

Prüfung des Gefrierpunktes fetter Ole (Holde) 151. — Kürbiskernöl (Strauſs) 222. — Einige unbekannte und weniger bekannte Öle (Nys) 315. — Untersuchung u. Beurteilung des Leinöles (Sjollema) 528. — Einfl. der atmosph. Oxydation auf die Zus. und Konstanten fetter Öle (Sherman u. Falk) 688. — Die Jodzahl des Baumwollsamenöles, des Erdnufsöles u. einiger anderer Öle u. Fette (Wys) 744. — Marokkanische Olivenöle (Ahrens und Hett) 853. — Oxydation von Leinsamenöl (Dunlap u. Shenk) 913. — Sprott u. Sprottenöl (Henseval) 969. — Lachsöl (de Greiff) 1092. — Geruch des Sprottenöles u. des Lebertrans (Servais) 1092. — Modifikation der Babcock-Blasdaleschen Viskositätsprobe für Olivenöl (Abraham) 1261. — Viskosität der Seifenlsgg. als ein Faktor bei der Ölanalyse (Sherman u. Abraham) 1262. — Best. des Glycerins in den Seifen (Martin) 1263. — Nachw. fremder Öle im Olivenöl (Tambon) 1477.

Harn. Klinische Best. des Gesamtgehaltes von Purin im Harn mittels Purinometers (Hall) 152. — Best. des Harnstoffs im Harn (Sallerin) 220; des Harnstoffs (Donzé u. Lambling) 220; der festen Bestandteile des Harns mittels der D. (Donzé) 223. — Nachw. des Indoxyls in gewissen pathologischen Harnen (Gnezda) 224. — Harnstoffgehalt des menschlichen normalen Harns und Best. desselben (Erben) 254; (Moor) 469. — Zuckerbildung im Organismus bei Glykurie u. Nachweis der pathologischen Ausscheidungen (Laves) 256. — Best. des Harnstoffs mit Quecksilbernitrat (Long) 313. — Nachw. des Indoxyls im Harn (Maillard) 314. — Best. der Oxalsäure im Harn, in Nährstoffen etc. (Albahary) 469. — Analysen vom menschlichen Urin (Camerer, Pfaundler und Söldner) 529. — Nachw. des Zuckers im Harn durch Gärung (Lohnstein) 592. — Harnindikan (Porcher u. Hervieux) 605. — Nachweis des Zuckers im Harn durch Gärung (Laves) 733. — Freie und an Schwefel gebundene Phenole u. deren Best. (Monfet) 746. — Best. der Harnsäure im Harn (Dimmock und Branson) 774. — Indikanbest. im Harn (Bouma) 808. — Beziehungen der Dichte des Harns zum Gehalt an fester Substanz (Long) 914. — Beziehungen zwischen Gefrierpunktserniedrigung und spez. Gew. des Harns (Clowes) 915. — Aciditat des Harns (Folin) 916. — Wert der Beckmannschen Gefrierpunktsbest. für die Beurteilung des Harns (Fuchs) 1150. — Quantitative Best. des Zuckers im Harn (Salm) 1150; (Behrendt) 1259. — Nachweis von Albumin im Harn (Dufau) 1263.

Fäces. Best. des Stickstoff- u. Eiweifsgehaltes der Fäces (Zaitschek) 1092.

Gerichtliche Analyse.

Phosphornachweis (Fischer) 605. 746. — Bedeutung des biologischen Giftnachweises für die gerichtliche Medizin (Kobert) 1401. — Ergebnisse der biologischen Eiweifsuntersuchung in ihrer Anwendung auf die gerichtliche u. Nahrungsmittelchemie (Partheil) 1401.

Klinische Analyse. Analyse von Konkretionen eines subkutanen Tumors (Harlay) 317. — Nachweis von Phosphor in Phosphorölen für klinische Zwecke (Straub) 317; Blut bei Anwesenheit anderer anorganischer u. organischer Substanzen in klinischen und gerichtlichen Fällen (Rossel) 400. — Eiweifsgehalt des Blutes Syphilitischer (Jolles u. Oppenheim) 690. — Quantitativer Nachweis von Phosphor in öliger Lsg. (Straub) 690. — Klinischer Nachweis des Urobilins (Schlesinger) 855. — Best. des osmotischen Druckes in tierischen Fll. mit Hilfe des Differentialtensimeters (Friedenthal) 1478.

Unterscheidung ägyptischer u. Bombay-Baumwollsaatkuchen (Voelcker) 970.

Technische Analyse.

Verfahren zur quantitativen Best. von Staub in Gasen (Martius) 693. — Rübenuntersuchung mittels kalter wässriger Digestion (Pellet) 809. — Bestimmung des Tausendkörnergewichts (Zickelhayn) 856. — Beschleunigung des Weender Verfahrens der Rohfaserbest. (Holldack) 1216. — Best. der Gewichtsabnahme der rohen Wolle u. des wollenen Garnes bei der Wäsche (Tingle und Morrison) 1216. — Gehalt des Malzes an löslichem u. koagulierbarem Stickstoff (Dinklage) 1028.

Quantitative Best. der Zinn-Phosphat-Silikat-Charge auf Seide (Gnehm) 155. — Einw. von Kieselfluorwasserstoffsäure u. von Fluorwasserstoffsäure auf Seide (Gnehm u. Weber) 155.

Best. des Bleichegrades weifser Textilprodd. (Ambühl) 746.

XIII. Technische Chemie und Patente.

Chemische Industrie Canadas (Lang) 156. — Chemische Grofsindustrie u. Industrie anorganischer Präparate (Rauter) 531. 1216. — Stand der chemichen Industrien am Anfang des 20. Jahrhunderts (Haller) 971.

Apparate.

Apparatkombination zur kontinuierlichen Destillation u. Rektifikation alkoholischer Fll. mit mehrfacher Wrkg. unter erniedrigtem Druck (Savary) 228*. — App. zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen (Greenwood) 319*. — Sicherheitslampen für Bergwerke (Foster) 774. — Fraipontsche Emulseure (Hartmann u. Benker) 1093. — Elektrokatalytisches Weifsglühen im Bernardibrenner für Benzinmotoren (Magnanini) 1478.

Salinenwesen.

Reinigung von Sole von Kalksalzen (Triplex, Ges. f. Soleverdampfung im Vakuum m. b. H.) 169*. 1483*.

Elektrochemie.

Elektrolyse von Alkalisalzen (Bein) 229*. — Ausführungsform chemischer Kontaktverfahren (Dieffenbach) 749*. — Bedeutung der Elektrochemie für die organ. Technik (Buchner) 809. — Technische Anw. der Endosmose (von Schwerin, Graf) 809; Technische Elektrochemie (Elbs) 1348.

Elektrolytischer App. zur Darst. von Bleichlsgg. (Elektrizitäts-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co.) 76*. — App. zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lsgg. der Alkalichloride (Österreichischer Verein für chem. u. metallurg. Prodd.) 77*. — Darst. von künstlichem Bimsstein von bestimmter Porosität (Chapny & Co.) 82*; von Nickeloxydelektroden (Gahl) 82*. — Behandlung von Holz zwecks Darst. sehr poröser Behälter u. Diaphragmen für Primär- u. Sekundärbatterien elektrolytischer App. etc. (P. und G. Marino) 473*. — Kontaktapp. für die Schwefelsäureanhydriddarst. (Verein chem. Fabr. in Mannheim) 535*.

Technologie des Wassers.

Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des W., sowie der natürlichen u. künstlichen Mineralwässer (Goldberg) 856.

Wasser- und Abwässerreinigung.

Entfärbung von Wasser durch Alaun (Mac Gregor) 156. — Fällung von Calcium u. Magnesium durch Natriumcarbonat (Stillmann u. Cox) 691. — Wirkungsweise des Oxydationsverfahrens bei der Abwasserreinigung (Kröhnke) 747. — Enteisenung von Wasser (Bruhns) 1100*. — Klären des Abwassers beim Entwässern von Kohlen, Erzen etc. (Baum) 1151*. — Reinigung der Abwässer von Tempelhof bei Berlin durch das biologische Verf. (Thumm u. Pritzkow) 1216. — Reinigung des Charlottenburger Abwassers auf der Pumpstation Westend durch das biologische Verfahren (Zahn) 1217. — Vorgänge bei der Enteisenung des Wassers (Schmidt u. Bunte) 1348.

Filter.

Die Filtration in der Industrie (Marre) 1217. — Darst. poröser Gipsplatten für Filterzwecke (Schäffer, Frank u. Marckwald) 1228*.

Komprimierte Gase.

Verteilung von Gas u. Fl. in den Transportgefäfsen für verflüssigte Gase (Lange) 224. — Druck der Kohlensäure in Transportflaschen (Lange) 225. — Verflüssigung von Luft (Thrupp) 473*. — Apparat zur Verflüssigung des Wasserstoffs (Olszewski) 774. — V. von Wasserstoff in Sauerstofflaschen (Thomas) 1093.

Metalloide.

Darst. von Sauerstoff aus Alkalisuperoxyd (Jaubert) 319*.

Studium der Clausschen Rk. (Carpenter u. Linder) 156. — Darst. von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form (Badische) 693*. 694*. — Darst. eines haltbaren, festen Hydrosulfitpräparates (Farbwerke) 1033*.

Darst. von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Vermittlung von Kontaktsubstanzen (Hölbling u. Dietz) 76*; von Schwefelsäureanhydrid (Verein chem. Fabr. und A. Clemm) 77*. — Schwefelsäurefabrikation durch den Kammerprozefs (Hart u. Bailey) 157. — Zug u. Strömungen in den H_2SO_4-Kammern (Porter) 157. — Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverfahren (Badische) 168*. — Bildungsgeschwindigkeit von Schwefelsäureanhydrid bei Anwesenheit von Platin (Bodländer und Köpper) 531. — Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäurefabrikation (Lunge) 531. — Konzentration der Schwefelsäure (Meyer) 532. — Darst. von Schwefelsäure in Bleikammern (Lucien) 776*. — Anwendung des künstlichen Zuges und des zerstäubten W. anstatt des Dampfes beim Bleikammerprozesse (Benker und Hartmann) 919. — Theorie technischer Prozesse. Gleichgewichte zwischen Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd u. Sauerstoff (Bodländer u. Köppen) 1028. — Darst. von Schwefelsäureanhydrid (Rabe) 1264*.

Darst. einer festen Hypochloritmasse (Bullier u. Maquenne) 1034*; von Chlor aus Salzsäuregas und Luft oder Sauerstoff unter Vermittlung von Kontaktsubstanzen (Dieffenbach) 1034*.

Darst. von Flufssäure (Meyer) 168*. — Gewinnung von Brom aus Endlaugen (Pemsel) 1035*.

Fabrikation von Salpetersäure (Volney) 532. — Darst. reiner, hochgrädigster Salpetersäure (Valentiner und Schwarz) 694*.

Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick (Deutsche Ammoniakwerke, G. m. b. H.) 319*. — Unvorhergesehene Gefahrenquelle bei den Schwefelsäuresaturatoren für Ammoniak (Carulla) 691. — Synthetische Darst. von Ammoniak (Wolterеck) 1264*.

Abröstung von Schwefelarsen und Antimonmetallen (Ges. des Emser Blei- u. Silberwerks) 86*.

Reduktion durch Calciumcarbid (von Kügelgen) 606. — Verbrennung des Kohlenstoffs bei den Calciumcarbidreduktionen (Neumann) 809. — Der praktische Wert der Calciumcarbidreduktionen (Neumann) 1216.

Silber im calcinierten Borax des Handels (Friedrich) 747. — Behandlung von gelösten oder in Fll. suspendierten Stoffen mit Kohlensäure in der Wärme (The Smethurst Furnace & Ore Treatment Syndicate Lim.) 972*.

Siloxicon (Acheson) 318. — Darst. von Siliciumeisen unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien (Gin) 474*. — Cuprosilicium (Siliciumkupfer) (Kroupa) 810.

Reinigung des industriellen Wasserstoffs durch Kälte (Renard) 158.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Elektrolyse von Alkalisalzlsgg. unter An-

wendung von Quecksilber als Anode (Gurwitsch) 1035*. — Reinigung der natürlichen Salslaugen durch Bariumcarbonat (Arth u. Ferry) 1478.
Darst. von Natriumoxyd (Badische) 77*. 694*. — Aufarbeitung von natürlicher Soda (Naumann) 403*. — Entwicklung des Ammoniaksodaverfahrens (Solvay) 533. — Unmittelbare Darst. von festem überkohlensauren Natrium (Bauer) 1034*.
Darst. von Kaliumoxyd (Badische) 269*; von Kaliummagnesiumcarbonat (Salzbergwerk Neu-Stafsfurt) 319*. 320*; von Kaliumcarbonat aus Kaliummagnesiumcarbonat (Salzbergwerk Neu-Stafsfurt) 320*. — Fortschritte auf dem Gebiete der Kaliindustrie (Hagen) 606.
Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darst. von Alkalichloraten u. -perchloraten (Threlfell u. Wilson) 609*.
Elektrolytische Gewinnung von Calcium (Borchers und Stockem) 751*. — Darst. von Calciumaluminiumlegierungen mit hohem Calciumgehalt (Poulenc frères und Meslans) 752*. — Elektrolytische Darst. der Permanganate von Erdalkali-, Erd- und Schwermetallen (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 1096*.
Darst. von porösem Bariumoxyd (Bradley u. Jacobs) 78*.
Darst. von Magnesiumcarbonat (Marsh) 78*; dreifach gewässerten kristallinischen Magnesiumcarbonats aus Magnesiahydrat (Salzbergwerk Neu-Stafsfurt) 320*. 776*.
Reinigung von Bauxit u. anderen unreinen Aluminiumoxyden (Hall) 776*. — Darst. von Aluminium- und anderem Bronzepulver (Bronzenfarbenwerke, A.-G. vorm. Schlenk) 780*.

Glas- und Tonwaren.

Glasindustrie (Dralle) 1349.
Bindungsvermögen von Gesteinspulvern u. Plastizität der Tone (Cushman) 158. — Künstliche Vermehrung des Bindevermögens der Tone (Seger u. Cramer) 1217.

Phosphate, Dünger.

Einfl. der Feinheit des Phosphatmehles auf die Fabrikation der Phosphate (Bruttini) 225. — Cyaniddarst. u. Nutzbarmachung des Luftstickstoffs für Düngezwecke (Cyanid-Ges.) 225. — Kunstdüngerindustrie (v. Grueber) 225. — Verfahren, den Rhodangehalt des Gasphosphats zu vermindern (Hebebrand) 404*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Die geschichtliche Entwicklung der Theorien über die Konstitution von Portlandcement (Jordis u. Kanter) 159. — Darst. wasserdichten u. ausschlagfreien Cements (Bauchspiefs) 172*. — Konstitution des Portlandcements (Rohland) 470. — Darst. eines dem Meerwasser widerstrebenden Cements aus Kalk u. Eisenoxyd, Manganoxyd etc. (Krupp) 537*; eines beim Abbinden Magnesiumoxychlorid bildenden Cements (Kraner) 538*. — Portlandcement u. Hochofenschlacke (Seger u. Cramer) 919; (Passow) 1217. 1349. — Darst. von Cement (Geifsler) 1228*. — Hydratation des Portlandcements (Rohland) 1349.
Darst. einer feuerbeständigen Mörtel- und Kunststeinmasse (Macfarlane) 230*; von Kunststeinen aus Cementbeton u. pulverisiertem Eisen (Deutsche Kunststeinwerke Wauer & Co.) 537*; eines wasserhärtenden Mörtels aus gelöschtem Kalk u. zu Pulver gebranntem Ton (Seifert) 538*. — Beziehungen zwischen Zus. u. Raumgewicht der Chamottesande (Mühlhaeuser) 641. — Einfl. der Korngröfse auf die Struktur der Massen und Steine (Mühlhaeuser) 641. — Die Kalksandsteinfabrikation (Schoch) 920. — Darst. feuerfester Gegenstände durch Schmelzen schwer schmelsbarer Oxyde oder Oxydgemische (Ruhstrat) 1043*. — Einw. zerstörender Einflüsse auf feuerfestes Mauerwerk im Hüttenbetriebe (Osann) 1218. — Beziehungen zwischen Zus. der Sande und den daraus hergestellten Chamottesteinen (Mühlhaeuser) 1349.

Salze schwerer Metalle.

Aufschliefsung des Chromeisensteins zwecks Gewinnung von Chromverbb. (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 270*. — Darst. von Chromaten und Alkali (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 271*; von Eisenfarben (Vidal) 535*.

Metallurgie.

Eine neue Ätzflüssigkeit für Mikrometallurgie (Ramsay) 318. — Fortschritte der Elektrometallugie (Paweck) 809. — Metallurgie und Hüttenkunde (Neumann) 1294.

Aufbereitung.

Chlorieren gemischter Erze (Kaiser) 86*. — Chemische Metallbearbeituug u. verwandte Zweige (Stockmeier) 470. — Chlorschmelze und Elektrolyse (Swinburne) 757. — Vorbereitung armer Eisenerze für die magnetische Aufbereitung durch oxydierende Röstung (Renard u. Becker) 1038*. — Elektrolytische Metallgewinnung aus Erzen unter Anwendung

stark durchlässiger Diaphragmen und einer Alkali- oder Ammoniumsalzlsg. als Elektrolyt (Frasch) 1042*. — Darst. von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen derselben (Escales) 1155*. — Aufbereitung von Erzschlämmen unter Zuhilfenahme von Ölen oder Fetten und W. (Haultein u. Stovel) 1263*. — Spaltung des Kohlenoxyds u. das Hochofengleichgewicht (Schenck) 1350.

Eisen.

Rostschutz von Eisen u. Stahl (Toch) 691. — Verf. der Oberflächenhärtung von Eisen (Knigge und Van Holt) 778*. — Herst. von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege (Neuburger) 1218. — Einfluſs von Silicium u. Kohlenstoff auf den Schwefel im Eisen (Wüst u. Schüller) 1219.

Verdampfung von Hochofenschlacke (Osann) 1219.

Gasanalytische Durchrechnung eines deutschen Hochofens auf graues Gieſsereiroheisen (Waldeck) 159. — Darst. von Eisen oder Stahl direkt aus den Erzen im elektrischen Ofen (Harmet) 535*. — Eisenerzerzeugung im elektrischen Ofen (Harmet) 535*. — Frischen von Roheisen durch Zusatz von Eisenoxyd (Pratis) 1038*. — Manganerz als Entschweflungsmittel im Kupolofen (Wüst) 1219. — Der sogenannte Rotbruch des Frischeisens und seine Ursachen (Forsberg) 1350.

Zus. u. Festigkeitseigenschaften des Dampfcylindergusses (Wüst u. Goerens) 1093. — Herst. von poren- und lunkerfreiem Granguſs, Stahlguſs u. Schmiedestücken durch Anwendung von Thermit (Mathesius) 1220. — Veränderung des Guſseisens durch anhaltendes Glühen (Wüst) 1220.

Gewinnung von fl. Eisen und fl. Eisenlegierungen auf elektrischem Wege (Stassanov) 82*. — Verhalten einiger Grundstoffe im Martinofen (Falkman) 318.

Entkohlung des Stahls u. dünner Metallplatten durch Verdampfung im Vakuum (Belloc) 159. — Cementierung der Stahle (Guillet) 159. — Darst. von blasenfreiem Stahlguſs (Les établissements Poulenc frères u. M. Meslans) 404*. — Diagramm, welches die Eigenschaften der Nickelstahle angibt (Guillet) 775. — Herdfrischen unter Mischen von gefrischtem Eisen mit Roheisen (Knoth) 923*. — Legierung zum Einführen von Phosphor, Mangan und Kohlenstoff in Fluſseisen zwecks Erzeugung von Phosphorstahl (Stevenson jun. u. Marquard) 1152*. — siehe auch: Thermochemie S. VII.

Unedle Metalle.

Verarbeitung stark eisenhaltiger Zinkerze mittels eines erhitzten reduzierenden Gasstromes (Projahn) 85*. — Entzinken von zinkhaltigen Kiesabbränden (Gasch) 171*. — Elektrolytische Metallproduktion auf nassem Wege, insbesondere Zinkdarstellung (Strzoda) 606. — Elektrolytische Gewinnung von Metallen, insbesondere Kupfer u. Zink aus ihren Erzen mittels unlöslicher Anoden (Laszczynski) 696*. — Auffangen des aus Wind- oder Schachtöfen bei dem Verschmelzen zinkhaltiger Schwefelerze erhaltenen Flugstaubes u. dgl. mittels einer Fl. (The Cadmium and Zinc Ores Products Syndicate lim.) 924*. — Gewinnung von Zinksulfid aus Zinkerzen bei ihrer Auslaugung mittels Ammoniak (Bermont) 1156*. — Röstung der Zinkblende mit Rücksicht auf die Verarbeitung der dabei entwickelten schwefligen Säure auf Schwefelsäure (Kellermann) 1350.

Elektrolytisches Entzinnen von Weiſsblechabfällen u. gleichzeitige Erzeugung von elektrischer Energie (Luis) 86*. — Auslaugen von gemahlenen Zinnschlacken (Elektrochem. Fabrik Kempen a. Rh. Dr. Brandenburg u. Weyland) 1404*.

Reinigung von ferrosulfathaltigen Kupfersulfatlaugen (Gin) 271*. — Extraktion von Kupfer aus seinen Sulfiderzen (Gin) 401. — Darst. von Kupfersulfat (Gin) 642. — Produktions- u. Verlustberechnungen bei der Kupfergewinnung (Juon) 810. — Gewinnung von Kupfersulfat aus Schwefelerzen (Gin u. Société Anonyme La Métallurgie Nouvelle) 1042*. — Reihenfolge, in welcher die Verunreinigungen beim Bessemern des Kupfersteins verschwinden (Van Liew) 1221. — Mechanische u. physikalische Eigenschaften des Kupfers (Galy-Aché) 1294.

Behandlung schwefelarmer Nickelerze (Herrenschmidt) 229*. — Metallurgie des Titans (Rossi) 402. — Manganaluminiumbronze (Isabellen-Hütte G. m. b. H.) 751*. — Darst. magnetisierbarer Manganlegierungen (Isabellen-Hütte G. m. b. H.) 752*. — Darst. von Chromaten und Alkali (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 1224*. — Gewinnung von Chlornickelammoniak, bezw. zur Trennung des Nickels von anderen Metallen (Frasch) 1224*.

Elektrometallurgie des Aluminiums (Gin) 748. — Darst. von metallisch reinem Thorium oder Yttrium oder Legierungen dieser Metalle (Siemens & Halske) 1156*.

Legierungen, die als Lagermetalle verwendbar sind (Clamer) 1221.

Edle Metalle.

Ausfällen der Metalle, insbesondere der Edelmetalle, aus ihren Lagg. mittels Schwefelwasserstoff (Martino) 610*. — Fortschritte im Pyritschmelzen im Jahre 1901 (Carpenter) 920.
Metallurgische Methoden in Kalgoorlie, (Westaustralien) zur Gewinnung des Goldes aus kalkreichen, sulfidischen, strengflüssigen Schlämmen u. Sanden (Wendeborn) 920.
Einw. von Schwefelsäure auf Platin (Conroy) 160.

Verarbeitung der Metalle.

Darst. von Metallüberzügen durch Kontakt (Dr. Langbein & Co.) 171*. — Für die Silbergalvanoplastik verwendbare Wachsmischung (Fischer) 1479.
Einfluſs des Kupfers bei der Glasversilberung (Vignon) 263. — Elektroplattierung von Aluminium (Fischer) 1222.

Zuckerfabrikation.

Zuckerfabrikation (Wolfmann) 1294.
Best. der Reinheit des Saftes der Rübe (Herrmann) 263. — Tafelsirup (Stein) 264. — Bewertung des Sand- u. Kristallzuckers im internationalen Handel (Strohmer) 402. — Verfahren, Rohrzucker durch Kalk zu reinigen u. vor Invertierung zu schützen (Weinrich) 696*. — Einw. des Kalkes auf gewisse Stickstoffsubstanzen der Rübensäfte (Sellier) 810. — Stickstoffhaltige Bestandteile der Zuckerabläufe (Ehrlich) 811. — Reinigung von Rübensäften durch Silikate (Rümpler) 811. — Bewegung des Schwefels in einer Melassebrennerei (Andrlík und Stanek) 812. — Färbende Substanz in grauem Zucker (Nikaido) 920. — Chemisch-technische Studie der Diffusion im Groſsbetriebe (Andrlík) 1094; der Saturation im Groſsbetriebe (Andrlík) 1095. — Eindampfen von Zuckersäften bei Ggw. von Aluminium oder feinverteilten Aluminiumverbb. (de Grobert) 1095. — Anwendung des Kalkes in der Zuckerindustrie (Aulard) 1295. — Best. der Reinheit der Rüben nach dem Verf. Krause u. nach dem kombinierten System Krause-Pellet-Löwenberg-Wojcicki (Lichowitzer) 1295. — Standetsches Verf. der Diffusion mit beschleunigter u. kontinuierlicher Zirkulation (Silx) 1295. — Heiſse Diffusion von Melichiar-Černy (Andrlík) 1350. — Gewinnung von reinerem Rübenzuckersaft (Friedrich) 1404*.
Marmeladenindustrie (Hotter) 533.

Kohlehydrate.

Einw. der Diastase auf die Stärkekörner der rohen und gemalzten Gerste (Ling) 1222.
Darst. eines Bindemittels für Briketts aus den Abfalllaugen der Sulfitzellulosefabrikation (Trainer) 168*.
Darst. neutral löslicher Silberverbb. der Gelatosen (Farbwerke) 79*. 1299*. 1485*.

Produkte der Gärung.

Reinigung von Hefeextrakten (Peeters) 171*. — Vergärung von aus Melasse oder stärkehaltigen Stoffen bereiteter Maische oder Würze in der Brennerei oder Preſshefefabrikation, sowie zur Herst. von Hefengut (Effront) 1264*.
Spiritus- und Spirituspräparateindustrie (Rüdiger) 161. — Verbesserung des Maisch- u. Gärverfahrens in Brauereien u. Brennereien (Kusserow) 228*. — Anwendung eines neuen Denaturierungsmittels bei Handelsalkoholen (Cari-Mantrand) 642. — Darst. eines Denaturierungsmittels für Spiritus aus Steinkohlenteer (Hache) 922*; Darst. von Hartspiritus (Rosenthal) 972*. — Spiritus u. Preſshefenfabrikation (Heinzelmann) 1296.
Wassergehalt im lagernden Malz (Fries) 748. — Darrprozeſs (Barth u. Dinklage) 1296.
Eindicken der Weine (Marre) 161. — Die Hauptgärung der Beerenweine (Timm) 607. — Inversionsgeschwindigkeit des Zuckers (Saccharose), aufgelöst in gegipsten Weinen (Magnanini) 856. — Gewerbliche Anwendungen der Konzentration von Lagg. durch Gefrieren und Erzeugung von Kälte durch Einw. konzentrierter Lagg. auf Eis (Monti) 856. — Darst. klarer schäumender Weine oder dgl. mittels Imprägnierung mit Kohlensäure (Driancourt) 1264*.
Darst. von Essigsprit aus Gärungsessig (Glock) 76*.

Fette und Wachs.

Theorie des Verseifungsprozesses (Balbiano) 225. 402. — Probleme in der Fettindustrie (Lewkowitsch) 225. — Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole (Vereinigte Chemische Werke) 1301*. — Quantitative Versuche mit der fermentativen Fettspaltung (Hoyer) 1479.
Fermentative Spaltung der Fette, Öle und Ester (Braun und Behrendt) 264. — Fette und Öle (Bornemann) 318. 1296. — Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation von Fettsäuren (Kassler) 318. — Fortschritte auf

dem Gebiete der Fette und Naphtaprodukte in den Jahren 1901 und 1902; (Ulzer) 533. — Reinigung von Fetten und fetten Ölen, insbesondere Kokosnufsöl (Fresenius) 573*. — Hydrolyse der Fette im Glase mittels Steapsins (Lewkowitsch und Macleod) 607. — Fischfett und seine Verarbeitung in der Fettindustrie (Hájek) 691. — Oxydation u. Polymerisation trocknender u. voroxydierter Öle (Hertkorn) 857. — Umwandlung der im Petroleum und in der Vaseline enthaltenen homologen Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} in Fette u. Seifen (Reale) 971. — Fettspaltende Wirkung der Fermente (Braun) 1029. — Fischöle (Henseval) 1030. — Abscheidung der öligen Bestandteile aus Fetten u. Wachsarten (Breda) 1040*. — Reinigen von Ricinusöl (Majert) 1040*. — Gewinnung von Fett u. Düngestoffen aus Fäkalien (Heimann) 1041*. — Traubenkernöl 1095. — Fettgewinnung aus Abwässern (Stiepel) 1296. — Vaselinöle, deren Reinigung u. Bleichung (Künkler) 1297.

Verbesserung naturbutterähnlicher Speisefette (Reeser Margarine-Fabrik u. Fresenius) 86*. — Kokosbutter in der Margarine- und Speisefettindustrie (Pollatschek) 857. — Haltbarkeit u. Geschmack der Margarine und Naturbutter (Zoffmann) 857.

Verseifung der Fettsäuren mittels der Alkalicarbonate (Stiepel) 72. — Reinigungsvermögen der Seife (Hillyer) 161. — Seifenlsgg. (Hillyer) 161. — Zus. einiger Waschmittel (Beythien) 318. — Fettspaltung in der Seifenindustrie (Lutz) 318. — Seifenindustrie (Heller) 533. — Denaturierung von Zucker für die Seifenfabrikation (Heller) 1297.

Reinigen und Bleichen von Bienenwachs (Andés) 265. — Portugiesisches Bienenwachs (Mastbaum) 470.

Desinfektion.

Darst. geruchloser oder schwachriechender fl. Desinfektionsmittel aus Formaldehyd (Lysoform) 1041*.

Nahrungsmittel.

Darst. von Kaffeeextrakt (Ekenberg) 816*.

Darst. eines Miesmuschelextraktes (Nefso u. Lammert) 1043*.

Darst. eines Melassefutters (Schmid) 86*.

Färberei.

Neue Färbeversuche von Knecht, Binz u. Schröter. Theorie des Färbens (v. Georgievics) 162. — Coffigniers Berlinerblaureaktion (Smith) 162. — Färbungen von Säurefarbstoffen u. Salzfarben (von Georgievics) 470. — Das erhöhte Anfärben der mercerisierten Baumwolle u. dessen Ursachen (Schaposchnikoff und Minajeff) 471. — Färbungseigenschaften der Zellulose (Michaelis) 607. — Verwendung der seltenen Erdmetalle in der Färberei (Waegner und Müller) 642. — Theorie des Färbens (Knecht) 748. — Türkischrotöl u. die Einw. konzentrierter Schwefelsäure auf Olivenöl (Herbig) 920. 1479. — Einige alkylierte Azokörper. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens (Meyer u. Maier) 1030. — Prozefs des Färbens (Binz und Schröter) 1031. — Konstitutionsformel des Goppelsröderschen Anilinschwarzes (Vidal) 1297. — Farbenchemie (Wahl) 1297. — Farbstoffe (Schwalbe) 1350. — Färben von Perlmutter, Steinnufs, Elfenbein, Horn u. ähnlichen Materialien (Setlik) 1479.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Beiztemperatur u. Beizenaufnahme bei der primären Metallbeizung (Heermann) 73. 1095. — Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos (Jorissen u. Reicher) 73. — Rolle der Oxalsäure beim Ätzen von Indigo mit Chromsäure (v. Georgievics) 74. — Ätzen gefärbter Gewebe durch Zinkstaub und neutrales Kaliumsulfit (Neue Augsburger Kattunfabrik) 168*. — Beizenfarbstoffe (Liebermann) 265; (Dreher) 402. — Darstellung und Eigenschaften verschiedener metallischer Beizen (Beltzer) 402. 921. — Bereitung u. Absitzenlassen von Bleichpulverlsgg. (Carey u. Muspratt) 971.

Färben, Appretieren, Drucken.

Zerstäubungsverfahren von Cadgène (Lepetit) 168. — Dreifarbendruck auf Gewebe (Rolffs) 168. — Färben mit den nach dem Verfahren des Patents 139 633 erhaltenen Farbstoffen der Anthracenreihe (Badische) 167. — Anilinschwarz in Kombination mit Buntreserven unter Eisfarben (Clairmont) 265. — Zerstäubungsverfahren beim Färben von Stoffen u. Ketten (Knapstein) 748. — Azofarben als Reserve unter Indigo (Colli) 921. — Erzeugung von Weifs- u. Buntreserven für Indigoartikel (Schaab) 972*. — Färben von Indigo in der Küpe (Farbwerke) 1032*. — Darst. bunter Effekte auf Geweben durch Fixieren von Naphtoldämpfen auf vorgedruckte Stoffe und nachträgliche Entwicklung in Diazolsgg. (Schoen & Schweitzer) 1032*. — Färben von Gemischen von Wolle und Baum-

wolle mittels Oxydationsanilinschwarz (Bethmann) 1033*. — Färben von Schwefelfarbstoffen auf Baumwollfarbstoffen mit seidenen Effektfäden (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 1096*.

Farbstoffe, künstliche.

Teerfarbstoffe (Bernthsen) 266. — Prüfung von Farbstoffen auf ihre Echtheit (Lange) 643. — Übersicht der neuen Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei (Reverdin) 921.

Monoazofarbstoffe. Darst. wasserunl. Azofarbstoffe aus β-Naphtol u. Aminophenol(kresol)-chlorbenzyläthern (Farbwerke) 82*. — Darst. eines Monoazofarbstoffs für Wolle aus Pikraminsäure (Dahl & Co.) 88*. — Darst. wasserunl. Monoazofarbstoffe aus β-Naphtol u. Halogenaminophenol-(bezw. kresol-)benzyläthern (Farbwerke) 83*. — Darst. von Monoazofarbstoffen aus 1,8-Asiminonaphtalin-4-sulfosäure (Farbwerke) 405*. — Darst. eines Monoazofarbstoffs für Wolle aus Nitro-o-aminophenolsulfosäure (Farbwerke) 610*. — Darst. von Monoazofarbstoffen, welche Wolle auf Zusatz von Kupfersalzen blau färben (Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation) 974*. — Darst. von o-Oxyfarbstoffen (Badische) 1099*. — Darst. eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs aus Chlor-m-toluidin-p-sulfosäure u. β-Naphtol (Farbwerke) 1094*. — Darst. von schwarzen Monoazofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäurefarbstoffen (Anilin- u. Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy) 1153*. — Nomenklatur der Azofarbstoffe (Bucherer) 1222. — Darst. eines reinblauen Monoazofarbstoffs aus p-Diaminohydrochinondialkyläther (Farbwerke) 1226*. — Darst. nachchromierbarer Monoazofarbstoffe aus Acidyl-p-aminophenol (Dahl & Co.) 1227*. — Darst. von substantiven Monoazofarbstoffen aus Aminoalphyloxynaphtyltriazolsulfosäure (Gesellschaft für chemische Industrie) 1402*. — Darst. eines violetten Monoazofarbstoffs aus 8-Chlor-4-nitroanilin u. Chromotropsäure (Farbenfabriken) 1485*.

Polyazofarbstoffe. Darst. gemischter Disazofarbstoffe (Dahl & Co.) 170*. — Darst. beizenfärbender Disazofarbstoffe für Wolle (Badische) 475*. — Darst. eines nachchromierbaren, sekundären Disazofarbstoffs (Badische) 1039*. — Darst. roter Disazofarbstoffe für Wolle (Badische) 1089*.

Oxyazofarbstoffe. Darst. von o-Oxyazofarbstoffen (Badische) 1089*.

Schwefelfarbstoffe. Darst. eines gelben Schwefelfarbstoffs (Badische) 85*. — Einfl. der Substitution bei den Diphenylaminen auf die Erzeugung direkt färbender Schwefelfarbstoffe (Vidal) 266. — Darst. eines gelben bis braungelben Schwefelfarbstoffs (Farbwerke) 405*. — Darst. eines schwarzen, schwefelhaltigen Farbstoffs (Kalle & Co.) 405*. — Darst. von Schwefelfarbstoffen (Löster) 406*. — Darst. eines schwefelhaltigen Farbstoffs (Kalle & Co.) 814*. — Darst. von Schwefelfarbstoffen (Chem. Fabr. Grünau, Landshoff & Meyer) 859*. — Darst. grünschwarzer schwefelhaltiger Farbstoffe (Kalle & Co.) 974*. — Darst. eines schwarzen Schwefelfarbstoffs (Badische) 1040*. — Darstellung eines braunen Schwefelfarbstoffs (Chem. Werke vorm. Dr. H. Byk) 1227*.

Baumwollfarbstoffe. Darstellung eines gelben Baumwollfarbstoffs (Badische) 814*. — Darst. dunkelblauer bis schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe (Lang) 923*. — Darst. von gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen (Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy) 1039*. — Darstellung olivgrüner Baumwollfarbstoffe (Oehler) 1153*. — Darst. v. gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen (Anilinfarben- und Extraktfabr. vorm. J. R. Geigy) 1403*.

Pflanzen- und Tierfarben.

Kenntnis der sulfithaltigen Quebrachoextrakte (Lepetit) 168.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Zus. der Öllacke u. Beurteilung des praktischen Wertes derselben (Heupel) 164. — Analyse u. Fabrikation von Lacken u. Firnissen (Lippert) 164. — Verhalten verschiedener Farblacke aus Teerfarbstoffen als Druckfarben und Wasserfarben (Valenta) 775. — Darst. von fetten Lacken (Winkelmann) 1040. — Darst. gelbroter Farblacke mittels des Farbstoffs 4-Chlor-8-nitroanilin-6-sulfosäureazo-β-naphtol (Badische) 1153*. — Darst. roter Farblacke (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 1154*. 1300*. — Darst. blauroter Farblacke (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 1301*. — Darst. gelbroter Farblacke mittels des Farbstoffs 4-Chloranilin-5-, bezw. 6-sulfosäureazo-β-naphtol (Badische) 1301*. — Darst. grüner Farben (Haagen) 1403*. — Darst. von Anstrichfarben aus Brennkohlenasche (Lobmann) 1408*.

Firnis, Sikkative und Klebemittel. Fl. Sikkative u. ihre trocknenden Eigenschaften (Fawsitt) 164. — Nicht trock-

nende Ole als Beimischung in Leinölfirnis und Leinölfarben (Audés) 857.
Darst. eines pulverförmigen wasserl. Klebemittels aus Seetang (Herrmann) 1154*.

Photographie.

Zerstörung des photographischen Schleiers (Lumière u. Seyewetz) 165. — Ersatzmittel für die ätzenden u. kohlensauren Alkalien in photographischen Entwicklern (Farbwerke) 172*. — Ersatzmittel für die Alkalien in photographischen Entwicklern (Farbwerke) 230*. — Sensibilisierungsvermögen einiger Farbstoffe der Cyaningruppe auf Bromsilbergelatine (Valenta) 267. — Anwendung des Acetons als Ersatzmittel der Alkalien in den photographischen Entwicklern (Eichengrün) 608; (Lumière u. Seyewetz) 608. 749. — Anwendung der Ketonbisulfide für photographische Zwecke (Farbenfabriken) 1043*. — siehe auch: Photochemie S. VI.

Harze und ätherische Öle.

Gewinnung eines ketonartigen Prod. aus Vetiveröl (Fritzsche & Co.) 79*; der im Vetiveröle enthaltenen AA. (Fritzsche & Co.) 229*. — Darst. von künstlichem Ylang-Ylangöl (Schimmel & Co.) 272*. Verwendung von Teer und Teerölen in der Kautschukwaren-Industrie (Frank u. Marckwald) 692. — Einige neue Bestrebungen in der Industrie der ätherischen Öle (Hesse) 1297. — Vorrichtung zum Vulkanisieren von Gegenständen aus Kautschuk etc. (Wittenberg, Brock und Koch) 1404*.

Riechstoffe.

Darst. eines Pseudojononhydrats (Coulin) 473*. — Verwendung des Salicylsäurebenzylesters als Fixateurs in der Parfümerie (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1040*.

Faserstoffe.

Chemie der Textilfasern (Zacharias) 267.
Ursache des Glanzes beim Mercerisieren der Baumwolle unter Spannung (Hübner und Pope) 1222.
Wiedergewinnung des zur Entfettung von Wolle dienenden Lösungsmittels (Maertens) 85*.
Einfaches Verf., um chargierter Seide die erschwerenden Bestandteile zu entziehen (Müller) 74. — Fleckenbildung auf Seidenstoffen (Sisley) 74; (Gnehm) 533. — Quantitative Best. von Seidenchargen (Zell) 269. — Chargebest. auf Seide unter Anwendung von Flufssäure (Ris) 472.
Entfernung des Natriumcarbonats aus Asbestmasse, die mit Legg. von Natriumsilikat und Natriumcarbonat oder mit Kohlensäure behandelt worden ist. (The British Uralite Comp.) 587*.
Schweelversuch mit Sulfitzelluloseablaugen (Ahrens) 812.

Künstliche Massen.

Darst. künstlichen Asphalts durch Erhitzen eines Gemenges von Teer, Harz, Schwefel und gelöschtem Kalk (Hermes) 407*. — Verwendung von Asbest oder Glimmer als fl. oder plastische MM. (Grube) 1041*. — Darst. einer Isoliermasse (Karavodine) 1100*; gelatinierter MM. aus Torf und anderen Faserstoffen (Factonit-Werk Reif & Co.) 1155*; Darst. eines Ersatzes für Guttapercha (Frambach) 1486*.

Zelluloid.

Darst. zelluloidartiger MM. (Dr. Zühl & Eisemann) 171*. 1041*; hornartiger Prodd. (Lederer) 1155*.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Forschungen auf dem Gebiete des Steinkohlenteers (Kraemer) 402. — Industrie der Teerprodukte (Russig) 533.
Vergasung des Kohlenstoffs beim Heifsblasen im Generator (Strache) 165. — Torfmoor als Kraft- und Lichtcentrale (Frank) 692. — Torfverkokungsverfahren (Frank) 692. — Darst. künstlicher Kohle aus Fäkalien und Abfallstoffen (Goffin und Caël) 698*. — Entstehung der Mineralkohlen und ihre Selbstentzündung, sowie Schlagwetterexplosionen (Janda) 812. — Technische Verwertung des Torfes (Heine) 1223. — Kohlenartige Stoffe, welche die kaukasische Naphta begleiten (Charitschkoff) 1297. — Paraffin (Gärtner) 228.
Chemie und Technik des Erdöles und verwandter Mineralöle (Holde) 534. — Petroleum von Californien (O'Neill) 692. — Ölfelder von Bonanza, Cottonwood und Douglas (Knight) 1223. — Analyse des Petroleums von Bonanza Cottonwood (Slosson) 1223.
Gewinnung von Leichtölen aus den Nebenprodd. der Kohlendestillation (Kunow) 406*. — Reinigen der durch Zers. von Naphta oder Steinkohlenteer entstandenen Destillationsprodd. (Nikiforoff) 778*. — Geruchlosmachen von Teer. u. Mineralölen (Rütgerswerke Akt.-Ges.) 1404*.
Thermische Vorgänge im Gaserzeuger (Lürmann jun.) 75. — Wassergas-Auto-

karburation in Leuchtgasanstalten (Dicke) 166. — Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel (Burschell) 695*. — Überführung des in Destillationsgasen oder Verbrennungsgasen enthaltenen Cyans in lösliche Eisencyanverbb. (Feld) 695*. — Nutzbarmachung der Hochofengase für Kraftzwecke (Kirchhoff) 775. — App. zur Erzeugung eines permanenten Gases durch Mischen mittels einer offenen Flamme von vergasten Kohlenwasserstoffen mit Luft (Colborn) 815*. — Erzeugung von Heiz- und Leuchtgas (Pampe) 815*. — Carburierung eines Gases (Frankfurter Gasglühlicht-Fabr. Gebr. Michel) 1041*. — Reinabscheidung von Rhodancalcium aus der durch Extraktion von Gaskalk erhaltenen Lsg. von Rhodancalcium und Calciumhyposulfit (Tscherniac) 1096*. — Darst. von Heiz- und Leuchtgas (Riepe) 1154*. — Schwefelverbb. im Leuchtgas und ihre Entfernung durch das Verf. von Pippig u. Trachmann (Frank) 1350. — Kammerofen zur Gaserzeugung (Ries) 1350. — Gasreinigung (Bunte) 1480. — Cyangewinnung auf nassem Wege nach Knublauch (Jorissen und Rutten) 1481.

Aerogengas und Acetylen (Polack) 166. — Verunreinigungen des Acetylengases u. Mittel, dieselben zu entfernen (Bullier und Maquenne) 643. — Lagerung und gefahrloser Transport von Acetylen (Seymour) 1223.

Kontinuierliche Erzeugung von Wassergas (Clauss) 536*. — Erzeugung von Wassergas mit zwischen zwei abwechselnd arbeitenden Generatoren eingeschalteten Regeneratoren (Watergas Maatschappy-System Dr. Kramers en Aarts) 859*. — Wassergas, besonders nach dem Verf. Dr. Kramers und Aarts (Steger) 1482. — Theorie des Wassergasprozesses (Strache) 1482.

Theorie des Gasglühlichts (Killing) 166; (White, Russel und Traver) 1482. — Darst. von Leuchtmassen (Escales) 272*. — Heizung und Beleuchtung (Keppeler) 534. — Erzeugung brennbarer Dämpfe aus festen Kohlenwasserstoffen (Chénier und Lion) 1151*. — Darst. von Glühlampenfäden aus reinem Iridium (Gülcher) 1153*. 1226*.

Naphtafeuerungen (Winkel) 921.

Sprengstoffe, Zündwaren. Explosionen.

Ein neues phosphorfreies Streichholz, das an jeder Steichfläche zündet (Smith) 228. — Darst. von Zündhölzern (Parker Match Company) 406*. — Hellroten Phosphor enthaltende Zündmassen für Zündhölzer und sonstige Zünder, sowie Anstrichmassen für Reibflächen (Chem. Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz) 860*. Darst. von Sprenggelatine (Kaiser) 924*. Schiefs- und Sprengmittel (Guttmann) 1224.

Leder und Gerberei.

Färben von Leder mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen (Dreher) 76*. — Theorie der Lederbildung (Fahrion) 534. — Erzeugung von Leder mittels Zinnverbb. (Zacharias) 536*. — Aufnahme von Nicht-Tannin durch die Haut. Einfl. der Berührungsdauer. Die Natur der gerbenden Substanzen (Nihoul) 971. — Gerberei (Paessler) 1298.

Verschiedenes.

Zerstörung eines ägyptischen Bildes (Basselt jun.) 402. — Konservierung von Altertumsfunden aus Eisen und Bronze (Rathgen) 472; babylonischer Tontafeln (Rathgen) 775; von Bleimedaillen (Rathgen) 775; von Silbermünzen u. kleinen Eisensachen mit noch gut erhaltenem Eisenkern (Rathgen) 922. — Reinigung u. Konservierung der Altertümer (Rhousopoulos) 922. — Zus. prähistorischer Bronzen der Charente (Chesneau) 1298. — Alte Brote (Lindet) 1351.

Patente.

Seite 76. 167. 228. 269. 319. 403. 472. 535. 609. 643. 693. 749. 776. 812. 858. 922. 972. 1032. 1096. 1151. 1224. 1263. 1298. 1351. 1401. 1483.

Bibliographie.

Seite 172. 230. 407. 476. 538. 643. 753. 816. 860. 924. 1044. 1228. 1301. 1353. 1405.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
A. oder Ae. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Best. Bestimmung.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
ca. circa.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte. (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
V. Vorkommen.
v benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [18/8.*]) bezeichnet.

Nr. 1.
S. 1—86.

1903. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26 b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. A. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. FAHRENHORST in Ludwigshafen. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. H. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Berlin. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Seubert (K.), Wahrscheinliches Atomgewicht des Tellurs und über Atomgewichtsrechnungen überhaupt 1.

Bonoso (F. G.) und Le Rossignol (R.), Geschwindigkeit und der Mechanismus der Rk. zwischen Ferricyankalium und Jodkalium in neutraler wässriger Lsg. 1.

Bogdan (P.), Einfluſs fremder Substanzen auf die Löslichkeit des Phenylthioharnstoffs und der Borsäure im W. 1.

Bouy, Elektrokapillare Erscheinungen 2.

Vaillant (P.), Theorie der gefärbten Indikatoren 3.

Blondlot (R.), Neue Quellen durchdringungsfähiger Strahlung und neue Wirkungen dieser Strahlung 3.

Barkla (Ch. G.), Sekundäre Strahlung von Gasen, die den X-Strahlen unterworfen werden 4.

Beketoff (N.), Chemische Energie im Zusammenhang mit den vom Radium hervorgerufenen Erscheinungen 4.

Strutt (R. J.), Radioaktivität gewöhnlicher Stoffe 4.

Le Lorban (J. C.) u. Burton (E. F.), Verss. über die elekrische Leitfähigkeit von atmosphärischer Luft 5.

Formánek (J.), Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum gefärbter organischer Verbb. 5.

Guillaume (Ch. E.), Anwendungen der Nickelstahle 6.

Colson (A.), Physikalische Konstante bezüglich aufgelöster Körper 6.

Philip (J. C.), Gefrierpunktskurven für einige binäre Gemische von organischen Substanzen, besonders von Phenolen und Aminen 6.

Anorganische Chemie.

Erdmann (E.), Kristalle von Schwefel in und an quartärem Ton gebildet 7.

Bassett jun. (H.), Mechanismus der Reduktion von Kaliumdichromat durch schweflige Säure 7.

Rohland (P.), Zweite anhydrische Modifikation des Calciumsulfats 7. — Hydratations- und Erhärtungsvorgänge einiger Sulfate 8.

Van Aubel (E.), Elektrische Leitfähigkeit von Selen in Ggw. mit Ozon behandelter Körper 9.

Grossmann (H.), Doppelsalze der Alkaligruppe 9.
Moissan (H.) und Dewar (J.), Verbb. des flüssigen Fluors bei der Temperatur von —187° 9. — Erstarren des Fluors und die Verbb. von festem Fluor mit flüssigem Wasserstoff bei —252,5° 10.
Hartley (W. N.), Absorptionsspektra der Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationsstadien 10.
Helbig (D.), Neue Synthese des Salpetersäureanhydrids 10.
Veley (V. H.), Zersetzungsbedingungen des Ammoniumnitrits 10.
Rayleigh (L.), Mengenverhältnis des Argons in dem von flüssiger Luft ausgesandten Dampfe 10.
Abegg (R.), Fox (C. J. J.) und Herz (W.), Borsäure, Fluorkalium und Flufssäure 10.
Jordis (E.) u. Kanter (E. H.), Silikate 12.
Kultascheff (N. V.), FF. von Calciumsilikat, $CaSiO_3$, Natriumsilikat, Na_2SiO_3, und ihren Mischungen 12.
Shenstone (W. A.) Verglaster Quarz 13.
Moissan (H.), Neue Darst. des Siliciumhydrürs Si_2H_6 13. — Elektrische Nichtleitfähigkeit der Metallhydrüre 13.
Beiby (G. T.), Äufserst feine, innige Struktur der Metalle 13.
Marie (C.) u. Marquis (R.), Eigenschaften der Lsg. von Natriumsulfat 13.
Moissan (H.), Darst. und Eigenschaften des Cäsium- und Rubidiumammoniums 13. — Darst. und Eigenschaften des Rubidium- und Cäsiumhydrürs 13.
Brochet (A.) u. Ranson (G.), Elektrolyse der Sulfide der alkalischen Erden 14. — Elektrolyse von Bariumsulfid mit Diaphragma 14.
Lang (W. R.) u. Carson (C. M.), Einw. von flüssigem Ammoniak auf Chromchlorid 14.
Roberts-Austen (W.), Kristallisation von Eisen 14.
Dunstan (W. R.), Beim Rosten des Eisens sich abspielende chemische Rkkt 14.
Viard (G.), Darst. von kristallisiertem Zink- und Kadmiumsulfid 15.
Crookes (W.), Gewisse Eigenschaften der Emanationen des Radiums 15.
Seyewetz (A.) u. Trawitz (P.), Darst. des ammoniakalischen Bleisuperchlorids 15.
Perrot (F. L.), Thermische Leitfähigkeit von kristallisiertem Wismut 16.
Levi (G.) und Spelta (E.), Phosphormolybdänsäure 16.
Koppel (J.) und Behrendt (E. C.), Verbb. des vierwertigen Vanadins 16.
Maclaren (J. M.), Wirkung organischer Stoffe auf die Ablagerung von Gold in Gängen 18.
Biilmann (E.) u. Andersen (A. C.), Platinverbb. 18.

Organische Chemie.

Henry (L.), Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbb. in Beziehung zu ihren Molekulargewichten und Molekularformeln 19.
Billows (E.), Kristallform und optische Eigenschaften einer neuen, dem Hypnal analogen organischen Substanz, $C_{15}H_{19}N_2Cl_2O_3$ 19. — Kristallographische Unters. des Hypnals (Chloralantipyrin), $C_{18}H_{15}N_2Cl_3O_3$ 19.
Jaeger (F. M.), Kristallographisch-optische Studien an den binären Komplexen, welche im chemischen Gleichgewichtssysteme: Silbernitrat, Bernsteinsäurenitril und W. existenzfähig sind 19.
Becquerel (H.), Leitfähigkeit und rückständige Ionisation von festem Paraffin unter dem Einfluss der Radiumstrahlung 19.
Henry (L.), Äthylenchlornitrit, $CH_2Cl \cdot CH_2ONO$ 20. — Einw. der AA. auf die Ester 20.
Mauthner (J.) u. Suida (W.), Cholesterin 20.
Schrötter (H.), Cholesterin 21.
Pickard (R. H.) u. Yates (J.), Cholesterin 21.
Henry (L.), Propylenmonochlorhydrine 22.
Sachs (A.), Esterifikation der phosphorigen Säure 22.
Levitsky (N.), Phosphorigsäurediäthylester 22.
Grignard (V.), Einw. des Äthyloxalylchlorids auf die gemischten Organomagnesiumverbb. 22.
Lang (W. R.) und Jolliffe (E. H.), Einw. von Methylamin auf Chromchlorid 22.
Lang (W. R.), B. von Di- und Hexamethylammoniumkadmiumchloriden 23.
Henry (L.), Einw. von Ammoniak auf Formaldehyd 23.
Beaume (J.), Pinakon aus Methylisopropylketon 23.
Moissan (H.), Verb. der Kohlensäure mit Kaliumhydrür 23.
Prjewalsky (R.), Darst. von α-Methyladipinsäure 23.
Lapworth (A.), Azoderivv. des Acetessigsäurementhylesters 23.
Francesconi (L.) und de Plato (G.), Studium der substituierten Halogenamide 24.
Staněk (Vl.), Studium des Betains 24.
Klages (A.), Synthesen von Benzolkohlenwasserstoffen durch Reduktion sauerstoffhaltiger Reste 25.
Klages (A.) und Keil (R.), Verhalten der Vinylgruppe bei der Reduktion 25.
Menschutkin (N.) und Simanowsky (L.), Übergang substituierter Aniline in Verbb. des Ammoniumtypus 28.
Halfpaap (G.), Einw. von m-Xylylenbromid auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine, sowie auf Rhodan und cyansaures Kalium 28.
Dilthey (W.), Siliciumverbb. 30.
Delage (M.), Einw. der Erdalkalien auf die Erdalkalisalze der Pyrogallolsulfosäuren 31.
Bamberger (E.) und Blangey (L.), Synthese der Chinole 31.
Sumuleanu (C.), Aminovanillin 31. — 3,4-Dimethoxy-6-nitrosobenzoesäure 32.

Klages (A.) und Haack (O.), Hippursäurenitril, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$, und einige substituierte Hippursäurenitrile 32.

Sörensen (S. P. L.), Aminosäuren 33.

Bamberger (E.) u. Elger (F.), Reduktion des o-Nitroacetophenons — ein Beitrag zur Kenntnis der ersten Indigosynthese 35.

Boes (J.), Teerstyrole 36.

Brühl (J. W.), Neuere Verss. über Kampfocarbonsäure 36.

Harvey (A. W.) u. Lapworth (A.), Sulfokampfolencarbonsäure 38.

Bamberger (M.) u. Renesedér (H.), Oxydation von Lariciresinol 38.

Cain (J. C.), Über Dianisidin und 3,3'-Dichlorbenzidin 38.

v. Huber (H.), Über Pyrophtalon und seine Derivv. 39.

Tattersall (G.) u. Kipping (F. S.), Derivv. des d-l-Methylhydrindamins und des d-l-neo-Methylhydrindamins. Isomere Salze vom Typus $NH_3R_1R_2$ 41.

Bucherer (H.), Die beiden isomeren β-Oxynaphtoesulfosäuren L u. S. Konstitutionsnachweise mittels der „Sulfitverfahren" 42.

Cybulsky (S.), Acetylierung einiger Aminoderivv. des Naphtalins und Chinolins 43.

Billows (E.), Merkwürdiger morphologischer und physikalischer Isomorphismus der Substanzen Acenaphten und Acenaphtylen 44.

Haller (A.) und Guyot (A.), Darst. und Eigenschaften von zwei Tetraalkyldiaminodiphenylanthronen 44.

Kaufler (F.), Indanthren 44.

Franceseconi (L.) u. Ferrulli (F.), Einw. der salpetrigen S. auf die Oxime der Reihe des Santonins 44.

Rehländer (P.), Dinaphtylenthiophen und Trinaphtylenbenzol 46.

Werner (F.), Kondensation des α,α'-Lutidins mit Aldehyden 46.

Meyer (H.), Esterb. und Betaine 47.

Loew (K.), Kondensation von Chinaldin und Lepidin mit Aldehyden 48.

Freund (M.) u. Becker (F.), Cotarnin 49. — Anile der Methoxybenzaldehyde und ihr Verhalten gegen Jodmethyl 53.

Vongerichten (E.) und Müller (F.), Apocodeïn und Piperidocodid 53.

Ruhemann (S.), Einw. von Ammoniak und organischen Basen auf die Äthylester der Olefindicarbonsäuren und der Olefin-β-ketocarbonsäuren 54.

Fränkel (S.), Darst. und Konstitution des Histidins 55.

Physiologische Chemie.

Bamberger (M.) u. Landsiedl (A.), V. von Harnstoff im Pflanzenreiche 56.

Seissl (J.), Aschenbestandteile des Kartoffellaubes zu verschiedenen Wachstumszeiten und unter verschiedenen Düngungsverhältnissen 56.

Seifert (W.) u. Kaserer (H.), Vorhandensein von Nitraten in Traubenweinen 57.

Adorján (J.), Stickstoffaufnahme des Weizenkornes 57.

Wilfarth (H.) und Wimmer (G.), Wirkungen des Stickstoff-, Phosphorsäure- und Kalimangels auf die Pflanzen 57.

Bubák (F.), Ungewöhnlich ausgebreitete Infektion von Zuckerrübe durch Wurzelbrand (Rhizoctonia violacea) 57.

Carpiaux (E.), Das Hühnerei 58.

Agrikulturchemie.

Mach (F.), Agrikulturchemie 58.

Mayer (A.), Bleisand und Ortstein 58.

Petermann (A.), Vorhalten einer Gründüngung 59.

Grégoire (A.), Verlauf der Absorption der Phosphorsäure in der Zuckerrübe 59.

v. Seelhorst (C.), Einfluſs der schwefelsäurehaltigen Düngemittel auf die Wirksamkeit gleichzeitig gegebener phosphorsäurehaltiger Düngemittel verschiedener Art 60.

Wood (T. B.) und Berry (R. A.), Samenauslese mittels chemischer Methoden 60.

Lowe (V. H.) u. Parrott (P. J.), San-José-Schildlaus. Besprengungsverss. mit Kalk-Schwefel-Salz-Wasser und anderen Mitteln 60.

Brünnich (J. C.), Blausäure in Futterpflanzen 61.

Dietrich, Nachtrag zu den Abhandlungen: „Getrocknete Biertreber", „Getrocknete Brennereitreber" und „Getrocknete Branntweinschlempen" 61.

Schenke (V.), Phosphorsaurer Kalk als Futterbeigabe 61.

Weiser (St.), Verdaulichkeit der Pentosane 61.

Mineralogische und geologische Chemie.

Van't Hoff (J. H.) und Just (G.), Untere Temperaturgrenze der B. von Vanthoffit bei 46° 62.

Gladstone (J. H.) u. Hibbert (W.), Übergangsformen zwischen Kristalloiden und Kolloiden 62.

Joukowsky (E.), Eklogite der Aiguilles-Rouges 62.

Popoff (S. P.), Über Tamanit, ein neues Eisencalciumphosphat 62.

Hedström (H.), Gahnit von der Kupfergrube Snuggen in Helsingland, Schweden 63.

Borgström (L. H.), Mineralogische Notizen 63.

Solly (R. H.) und Jackson (H.), Liveingit, ein neues Mineral aus dem Binnental 63.

Evans (J. W.), Analcim als gesteinsbildendes Mineral 63.

Loczka (J.), Berthierit von Bräunsdorf 64.

Artini (E.), Neue im Granit von Baveno gefundene Mineralgattung 64.

Traverso (G. B.), Entdeckung des Scheelit von der Grube „su suergiu" bei Villa Salto (Sardinien) 64.

Squinabol (S.) u. Ongaro (G.), Über Pelagosit 64.

Colomba (L.), Jadeïtit von Cassine (Acqui) 65.
Cosmára-Swámy (A. K.), V. von Korund als Kontaktmineral zu St. Paul, unweit Morlaix, Finistère 65.
Millosevich (F.), Alunogenvorkommen der Umgebung von Rom 65.
Pelloux (A.), Scheelit vom Simplontunnel 65.
Moissan (H.), V. von Argon, Kohlenoxyd und KW-stoffen in den Gasen der Fumarolen des Mont Pelé 65. — V. von Argon in den Gasen der Bordeu-Quelle von Luchon und über das V. von freiem Schwefel in dem Schwefelw. der Grotte und den zum Inhalieren dienenden Dämpfen 65.
Goyder (G. A.), Südaustralischer Meteorit 65.
Coppock (J. B.), Analyse des Vulkanstaubes von „la Soufrière" 66.

Analytische Chemie.

Hollard u. Bertiaux, Elektrolytische Trennung 1. von Mangan und Eisen, 2. von Aluminium und Eisen oder Nickel, 3. von Zink und Eisen 66.
Guye (Ph. A.) und Bogdan (St.), Physikalisch-chemische Analyse physiologischer Fll. 66.
Weibull (M.), Analyse von Wiborghphosphat und Thomasphosphat 67.
Waegner (A.) und Müller (A.), Best. des Cers 67.
Winkler (Cl.), Zus. des Eisens von Ovifak in Grönland und der bituminösen Kohle (Kolms) aus der cambrischen Formation Westergötlands 67.
Trillat (A.), Nachw. des Bleis und Mangans 68.
Montanari (C.), Technische Best. des Quecksilbers in den armen Zinnobererzen nach der Methode von J. Personne 69.
Wauters, Nachw. von Cottonöl und von Sesamöl in Fetten 69.
Baubigny (H.) u. Chavanne (G.), Neues Verf. zur Best. der Halogene in den organischen Verbb. 69.
Buisine (A.), Neues Verf. zum Best. des Glycerins 70.
Nedokutschajew (N.), Best. der Eiweifsstoffe und einiger anderer Stickstoffverbb. in den Pflanzen 70.
Weiser (St.) und Zaitschek (A.), Stärkebest. in pentosanhaltigen Substanzen 70. — Best. der Kohlenhydrate im Kote 71.
Möhlau (R.) und Zimmermann (W. R.), Neue Methode zur quantitativen Best. des Indigos in Substanz und auf der Faser 71.

Technische Chemie.

Stiepel (C.), Verseifung der Fettsäuren mittels der Alkalicarbonate 72.
Heermann (P.), Beiztemperatur und Beizenaufnahme bei der primären Metallbeizung 73.
Jorissen (W. P.) und Reicher (L. Th.), Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos 73.
v. Georgievics (G.), Rolle der Oxalsäure beim Ätzen von Indigo mit Chromsäure 74.
Müller (A.), Einfaches Verfahren, um chargierter Seide die erschwerenden Bestandteile zu entziehen 74.
Sisley (P.), Fleckenb. auf Seidenstoffen 74.
Lürmann jun. (F.), Thermische Vorgänge im Gaserzeuger 75.

Patente.

Glock (G.), Darst. von Essigsprit aus Gärungsessig 76*.
Dreher (C.), Färben von Leder mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen 76*.
Elektrizitäts-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Aus Einzelzellen bestehender, insbesondere zur Darst. von Bleichlagg. dienender elektrolytischer App. 76*.
Hölbling (V.) und Dietz (H.), Darst. von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Vermittelung von Kontaktsubstanzen 76*.
Verein chemisch. Fabriken u. Clemm (A.), Darst. von Schwefelsäureanhydrid 77*.
Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, App. zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lagg. der Alkalichloride 77*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Natriumoxyd 77*.
Bradley (Ch. Sch.) und Jacobs (Ch. B.), Darst. von porösem Bariumoxyd 78*.
Marsh (W.), Darst. von Magnesiumcarbonat 78*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. eines Cyklogeraniolenaldehyds 78*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. eines Cyklogeraniolenaldehyds 78*.
Fabriques de produits Chimiques de Thann & de Mulhouse, Darst. von Orthotoluolsulfochlorid 79*.
Fritzsche (F.) & Co., Gewinnung eines ketonartigen Prod. aus Vetiveröl 79*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. neutral löslicher Silberverbb. der Gelatosen 79*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Darst. von Thioxanthin aus Isoharnsäure 79*. — Darst. von Thioxanthin aus 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin 80*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Mononitroderivv. der α-Alphylidoanthrachinone 80*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Phenylglycin-o-carbonsäure 80*. — Darst. von Phenylglycin-o-carbonsäure 81*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Arylierung von α-Aminonitrilen 81*.
Stassano (E.), Fabrikmäfsige Gewinnung von

flüssigem, schmiedbarem Eisen beliebigen Kohlenstoffgehalts und von flüssigen Eisenlegierungen auf elektrischem Wege 82*.

Chapny (P.) & Co., Darst. künstlichen Bimssteins von bestimmter Porosität, besonders für elektrische Sammler 82*.

Gahl (R.), Darst. von Nickeloxydelektroden 82*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. wasserunlöslicher Azofarbstoffe aus β-Naphtol u. Aminophenol(kresol)-chlorbenzyläthern 82*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. wasserunlöslicher Monoazofarbstoffe aus β-Naphtol und Halogenaminophenol- (bezw. kresol-) benzyläthern 83*.

Dahl & Co., Darst. eines Monoazofarbstoffs für Wolle aus Pikraminsäure 83*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Einführung primärer aromatischer Aminreste in Anthrachinonderivv. 83*. — Darst. von leicht löslichen Salzen des Benzoflavins 84*. — Darst. stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe 84*.

Cassella (L.) & Co., Darst. von Alkylderivv. der Fluorindine und Isofluorindine 84*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. eines gelben Schwefelfarbstoffs 85*.

Maertens (E.), Wiedergewinnung des zur Entfettung von Wolle dienenden Lösungsmittels 85*.

Projahn (F.), Verarbeitung stark eisenhaltiger Zinkerze mittels eines erhitzten reduzierenden Gasstromes 85*.

Luis (C. G.), Elektrolytisches Entzinnen von Weifsblechabfällen und gleichzeitige Erzeugung von elektrischer Energie 85*.

Kaiser (K.), Chlorieren gemischter Erze 86*.

Gesellschaft des Emser Blei- u. Silberwerks, Abröstung von Schwefelarsen und Antimonmetallen 86*.

Schmid (A.), Darst. eines Melassefutters 86*.

Reeser Margarine-Fabrik und Fresenius (C.), Verbesserung naturbutterähnlicher Speisefette 86*.

Namenregister.

Abegg, R. 10.
Adorján, J. 57.
Andersen, A. C. 18.
Artini, E. 64.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 77. 81. 85.
Bamberger, E. 31. 35.
Bamberger, M. 38. 56.
Barkla, Ch. G. 4.
Bassett jun., H. 7.
Baubigny, H. 69.
Beaume, J. 23.
Becker, F. 49. 53.
Becquerel, H. 19.
Behrendt, E. C. 16.
Beiby, G. T. 13.
Beketoff, N. 4.
Berry, R. A. 60.
Bertiaux 66.
Billmann, E. 18.
Billows, E. 19. 44.
Blangey, L. 31.
Blondlot, R. 3.
Boehringer (C. F.) & Söhne 79. 80.
Boes, J. 36.
Bogdan, P. 1.
Bogdan, St. 66.
Borgström, L. H. 63.
Bradley, Ch. Sch. 78.
Brochet, A. 14.
Brühl, J. W. 36.
Brünnich, J. C. 61.
Bubák, F. 57.
Bucherer, H. 42.
Buisine, A. 70.
Burton, E. F. 5.
Cain, J. C. 38.
Carpiaux, E. 58.
Carson, C. M. 14.
Casella (L.) & Co. 84.
Chapny (P.) & Co. 82.
Chavanne, G. 69.
Clemm, A. 77.
Colomba, L. 65.
Colson, A. 6.
Coppock, J. B. 66.
Cosmára-Swámy, A. K. 65.
Crookes, W. 15.
Cybulsky, S. 43.
Dahl & Co. 83.
Delage, M. 31.
Dewar, J. 9. 10.
Dietrich 61.
Diets, H. 76.
Dilthey, W. 30.
Donnan, F. G. 1.
Dreher, C. 76.
Dunstan, W. R. 14.
Elektrizitäts-Gesellsch. vorm. Schuckert & Co. 76.
Elger, F. 85.
Erdmann, E. 7.
Evans, J. W. 63.
Fabriques de produits Chimiques de Thann & de Mulhouse 79.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 80. 83. 84.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 78. 79. 80. 81. 82. 83.
Ferrulli, F. 44.
Fitzke, J. L. 72.
Formánek, J. 5.
Fox, C. J. J. 10.
Fränkel, S. 55.
Francesconi, L. 24. 44.
Fresenius, C. 86.
Freund, M. 49. 53.
Fritzsche (F.) & Co. 79.
Gahl, R. 82.
Georgievics, G. v. 74.
Gesellsch. d. Ems. Blei- und Silberwerks 86.
Gladstone, J. H. 62.
Glock, G. 76.
Gouy 2.
Goyder, G. A. 65.
Grégoire, A. 59.
Grignard, V. 22.
Grossmann, H. 9.
Guillaume, Ch. E. 6.
Guye, Ph. A. 66.
Guyot, A. 44.
Haack, O. 32.
Halfpaap, G. 28.
Haller, A. 44.
Hartley, W. N. 10.
Harvey, A. W. 38.
Hedström, H. 63.
Heermann, P. 73.
Helbig, D. 10.
Henry, L. 19. 20. 22. 23.
Herz, W. 10.
Hibbert, W. 62.
Hölbling, V. 76.
Hollard 66.
Huber, H. v. 39.
Jackson, H. 63.
Jacobs, Ch. B. 78.
Jaeger, F. M. 19.
Jolliffe, E. H. 22.
Jordis, E. 12.
Jorissen, W. P. 73.
Joukowsky, E. 62.
Just, G. 62.
Kaiser, K. 86.
Kanter, E. H. 12.
Kaserer, H. 57.
Kaufler, F. 44.
Keil, R. 25.
Kipping, F. S. 41.
Klages, A. 25. 32.
Koppel, J. 16.
Kultascheff, N. V. 12.
Landsiedl, A. 56.
Lang, W. R. 14. 22. 23.
Lapworth, A. 23. 38.
Levi, G. 16.
Levitsky, N. 22.
Locska, J. 64.
Loew, K. 48.
Lowe, V. H. 60.
Lürmann jun., F. 75.
Luis, C. G. 85.
Mach, F. 58.
Maclaren, J. M. 18.
Maertens, E. 85.
Marie, C. 13.
Marquis, R. 13.
Marsh, W. 78.
Mauthner, J. 20.
Mayer, A. 58.
Mc Lennan, J. C. 5.
Menschutkin, N. 28.
Meyer, H. 47.
Millosevich, F. 65.
Möhlau, R. 71.
Moissan, H. 9. 10. 13. 23. 65.
Montanari, C. 69.
Müller, A. 67. 74.

Müller, F. 53.
Nedokutschajew, N. 70.
Österr. Verein f. chem. und metallurg. Produktion 77.
Ongaro, G. 64.
Parrott, P. J. 60.
Perrot, F. L. 16.
Pelloux, A. 65.
Petermann, A. 59.
Philip, J. C. 6.
Pickard, R. H. 21.
Plato, G. de 24.
Popoff, S. P. 62.
Prjewalsky, R. 23.
Projahn, F. 85.
Ranson, G. 14.
Rayleigh, L. 10.
Reeser Margarine-Fabrik 86.
Rehländer, P. 46.
Reicher, L. Th. 73.
Renezeder, H. 38.
Roberts-Austen, W. 14.
Rohland, P. 7. 8.
Rossignol, R. Le 1.
Ruhemann, S. 54.
Sachs, A. 22.
Schenke, V. 61.
Schmid, A. 86.
Schrötter, H. 21.
Seelhorst, C. v. 60.
Seifert, W. 57.
Seissl, J. 56.
Seubert, K. 1.
Seyewetz, A. 15.
Shenstone, W. A. 13.
Simanowsky, L. 28.
Sisley, P. 74.
Sörensen, S. P. L. 33.
Solly, R. H. 63.
Spelta, E. 16.
Squinabol, S. 64.
Staněk, Vl. 24.
Stassano, E. 82.
Stiepel, C. 72.
Strutt, R. J. 4.
Suida, W. 20.
Sumuleanu, C. 31. 32.
Tattersall, G. 41.
Traverso, G. B. 64.
Trawitz, P. 15.
Trillat, A. 68.
Vaillant, P. 3.
Van Aubel, E. 9.
Van't Hoff, J. H. 62.
Veley, V. H. 10.
Verein chemisch. Fabriken 77.
Viard, G. 15.
Vongerichten, E. 53.
Waegner, A. 67.
Wauters 69.
Weibull, M. 67.
Weiser, St. 61. 70. 71.
Werner, F. 46.
Wilfarth, H. 57.
Winkler, Cl. 67.
Wimmer, G. 57.
Wood, T. B. 60.
Yates, J. 21.
Zaitschek, A. 70. 71.
Zimmermann, W. R. 71.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

8k. C. 11587. **Leder**, Verfahren zum Färben von — mit Schwefelfarbstoffen; Zus. z. Anm. C. 10890. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 28/8. 1903.

8k. C. 11588. **Leder**, Verfahren zum Färben von — mit Schwefelfarbstoffen; Zus. z. Anm. C. 10890. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 28/8. 1903.

12o. S. 16743. **o-Nitrophenylmilchsäureketon**, Verfahren zur Darstellung von —. Société Chimique des Usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, St. Fons b. Lyon. 25/7. 1902.

12q. F. 17068. **Anthranilsäuren**, Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren phenylierter und naphthylierter —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/12. 1902.

21b. C. 9795. **Accumulatorplatten**, Verfahren zur Herstellung von — aus Bleioxydmasse. Dr. Hippolite Celestre und Chevalier Franzesco Gondrand, Mailand. 20/4. 1901.

22a. B. 31919. **Wollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer — aus 1-8 - Naphtylendiamin. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16/6. 1902.

22a. G. 17515. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von substantiven — aus Amidoalphyloxynaphtyltriazolsulfosäuren. Ges. für chemische Industrie, Basel. 22/10. 1902.

22d. K. 22238. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger substantiver —; Zus. z. Pat. 139429. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 19/11. 1901.

30h. St. 7944. **Wundpflaster**, Verfahren zur Herstellung flüssiger —. Arnold Wagner, Halle a S. 20/12. 1902.

53k. B. 31439. **Sterilisierung**, Verfahren zur — von Nahrungsmitteln mit Wasserstoffsuperoxyd. Carl Christian Leopold Gether Budde, Kopenhagen. 10/4. 1902.

89c. P. 14224. **Zuckersäfte**, Verfahren zur Entwässerung und Reinigung von — mittels des elektrischen Stromes. Wilh. Peukert, Braunschweig. 7/11. 1902.

25. Juni 1903.

8k. F. 16970. **Hydrosulfitpräparat**, Verfahren zur Herstellung eines für Färbereizwecke besonders geeigneten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 21/11. 1902.

Klasse:

12b. Sch. 19324. **Entwässerung**, Verfahren zur — von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen; Zus. z. Pat. 124509. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30/9. 1902.

12i. W. 17642. **Kiesofengase**, Verfahren zur Reinigung von —. Ed. Wenmaekers, Brüssel. 7/5. 1901.

12m. C. 10980. **Chromate**, Verfahren zur Darstellung von — und Alkali; Zus. z. Anm. C. 9621. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 25/8. 1901.

12o. B. 32683. **Carbonsäuren**, Verfahren zur Gewinnung der Chloride und Anhydride organischer —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30/9. 1902.

12o. W. 18690. **Sulfurylchlorid**, Verfahren zum Chlorieren mit —. Dr. Alfred Wohl, Charlottenburg. 30/1. 1902.

12p. N. 6274. **CC-Dialkylbarbitursäuren**, Verfahren zur Darstellung der —. Gebr. von Niessen, Berlin. 8/7. 1902.

12q. A. 9423. **Indophenole**, Verfahren zur Darstellung von —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 29/10. 1902.

12q. F. 17224. **Benzolazodiphenylamin-o-carbonsäure**, Verfahren zur Darstellung der — und deren Homologen; Zus. z. Anm. F. 16785. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6/2. 1903.

22d. A. 9429. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von gelben schwefelhaltigen —; Zus. z. Anm. A. 9386. Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel. 31/10. 1902.

40a. E. 8852. **Metalle**, Verfahren zur Herstellung von — oder Metalloiden oder Legierungen derselben. Dr. Richard Escales, München. 18/4. 1902.

40b. C. 11520. **Aluminiumlegierung** mit überwiegendem Aluminiumgehalt. Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen G. m. b. H., Neubabelsberg. 8/3. 1903.

89b. K. 22054. **Sirupe**, Verfahren zum Reinigen der Abläufe — und Melassen der Zuckerfabrikation mittels Phenols oder anderer Oxybenzole und deren Derivate. Dr. Mieczyslaw Kowalski und Stanislaw Kozakowski, Warschau. 14/10. 1901.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
Sci 1285.52

JAN 14 1931

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. **Nr. 1.** **1. Juli.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

Karl Seubert, *Notiz über das wahrscheinliche Atomgewicht des Tellurs u. über Atomgewichtsrechnungen überhaupt.* Vf. hält eine Klarstellung KÖTHNER (Z. anorg. Ch. **34**. 403; C. **1903**. I. 944) gegenüber für nötig, um etwaigen Mifsverständnissen, die durch dessen Mitteilung hervorgerufen werden könnten, vorzubeugen. Vf. hatte in seiner eigenen Veröffentlichung (Z. anorg. Ch. **33**. 246; C. **1903**. I. 375) den Schwerpunkt auf die Stellung des Te gegenüber dem J gelegt, und dazu genügten ihm seine Zahlen. Aber auch ein Vergleich mit Zahlen von ERDMANN lehren, dafs die Abweichungen bei ihm nicht erheblich, bei ERDMANN viel beträchtlicher sind, und es geht zur Genüge hervor, dafs die Aufführung zweiter u. dritter Dezimalen nicht berechtigt ist. Alle Atomgewichtsrechnungen sind subjektiv gefärbt, wie bei einer Durchsicht neuerer Tabellen einleuchtet. Übrigens ist das Atomgewicht des Te nach SEUBERT nicht in die auf H = 1 gegründete Tabelle übergegangen, sondern aus ihr in des Vf.'s Arbeit. KÖTHNER's u. PELLINI's Ermittlungen sind berücksichtigt worden, nur sind mit Recht die zweiten und dritten Dezimalen als unsicher weggelassen worden. (Z. anorg. Ch. **35**. 205—9. 21/5. [20/4.] Hannover. Lab. f. anorg. Chemie d. Kgl. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

F. G. Donnan und **R. Le Rossignol**, *Die Geschwindigkeit und der Mechanismus der Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium in neutraler wässriger Lösung.* (J. Chem. Soc. London **83**. 703—16. Juni. Chemical Laboratory. University College. London. — C. **1903**. I. 1204.) HENLE.

Petru Bogdan, *Einfluſs fremder Substanzen auf die Löslichkeit des Phenylthioharnstoffs und der Borsäure in Wasser.* Im Anschlufs an PLANCK und JAHN wird der Einfluſs von Fremdstoffen auf die Löslichkeit eines Stoffes theoretisch behandelt. Befindet sich ein Stoff A in Berührung mit seiner gesättigten Lsg. in B unter gleichzeitiger Ggw. eines anderen gel., aber in A nicht l. Stoffes C, so mufs der Partialdruck von A im Gasraume gleich der Dampfspannung des festen A sein. Hieraus folgt mit Hilfe des HENRY'schen Gesetzes weiter die Beziehung $\frac{p_1 - p_1'}{p_1'} = \frac{L_1 - L_0}{L_0}$; hier bedeutet L_0 und p_1 die Löslichkeit (auf eine bestimmte Menge B bezogen), bezw. den Dampfdruck von A im reinen Lösungsmittel, L_1 und p_1' die Löslichkeit, bezw. die Dampfspannung bei gleichzeitiger Ggw. von gel. C. Je nachdem $p_1 \gtrless p_1'$, so wird die Löslichkeit in verschiedener Weise durch den Zusatz von C beeinflufst. Zur experimentellen Behandlung sind der Einfachheit halber Nichtelektrolyte, bezw. sehr schwache Elektrolyte zu verwenden.

Phenylthioharnstoff läfst sich leicht rein herstellen und analytisch bestimmen und ist in wss. Lsg. sehr wenig dissociiert. Die Herst. gesättigter Lsgg.

geschah durch Schütteln, wobei aber die Schütteldauer wegen der Zersetzlichkeit bei Ggw. von W. und Luft möglichst kurz bemessen wurde. Eine reine gesättigte wss. Lsg. enthält bei 25° 2,547 g Thioharnstoff auf 1000 g W. Als Fremdstoffe wurden Propylalkohol, Saccharose, Harnstoff, A., Aceton, Mannit, Dextrose und die Elektrolyte KNO_3 und $NaNO_3$ in verschiedenen Konzentrationen verwendet. Die Nichtelektrolyte bewirken durchweg eine Erhöhung der Löslichkeit. Das Verhältnis $(L_1 - L_0)/a$, wo a die Konzentration des Fremdstoffes bedeutet, ist für verd. Lsgg. nahezu konstant. KNO_3 und $NaNO_3$ setzen die Löslichkeit herab, u. zwar $NaNO_3$ in stärkerem Maſse. — Borsäure erfährt durch Harnstoff, Aceton, Propylalkohol, KCl, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, Na_2SO_4 eine Erhöhung der Löslichkeit, die im Falle von Elektrolyten um so bedeutender ist, je schwächer die S. des zugefügten Salzes ist; offenbar findet eine chemische Rk. zwischen der Borsäure und dem Salze statt. Hierdurch wird wahrscheinlich gemacht, daſs die Löslichkeitserhöhung auch in anderen Fällen auf chemische Rk. zurückzuführen ist. Theoretisch wird abgeleitet, daſs dieselbe eine Association zwischen den Molekeln des beeinfluſsten und des beeinflussenden Körpers zur Voraussetzung hat. (Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **2**. 95—118. März.) MITTASCH.

Gouy, *Elektrokapillare Erscheinungen* Die Arbeit bildet eine Zusammenfassung u. Erweiterung früherer Veröffentlichungen (vergl. z. B. C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 255. 835; **132**. 822; **134**. 1305; C. **1901**. I. 1029; **1902**. II. 186). Die Oberflächenspannung des Hg gegenüber einer Fl. hängt nicht nur von dem Potentialunterschied, sondern auch von anderen Umständen, namentlich vielfach von der elektrokapillaren Viskosität ab. Jede Fl. hat ihre charakteristische elektrokapillare Kurve (Oberflächenspannung als Funktion der Potentialdifferenz), die beiderseitig durch das Auftreten deutlicher Elektrolyse begrenzt ist. Die Form der Kurven ist meist derart, daſs vom anodischen Ende aus ein aufsteigender positiver Ast durchschritten wird, an den sich jenseit eines Maximums bei noch stärkerer kathodischer Polarisation ein absteigender (negativer) Ast anschlieſst; $CuSO_4$ zeigt nur den positiven Ast. Die Erscheinungen wurden mittels eines modifizierten LIPPMANN'schen Elektrometers (der ursprünglichen Form) untersucht, das durch die Anwendung einer völlig unpolarisierbaren Hg-Elektrode charakterisiert ist. Diese befindet sich in einem besonderen Cylinder und ist mit Calomel und n. KCl-Lsg. überschichtet, die durch einen Heber mit einem Zwischengefäſs verbunden ist, das durch einen zweiten Heber mit der in einem besonderen Gefäſschen befindlichen und an das Hg der kapillaren Spitze des Elektrometers angrenzenden zu untersuchenden Lsg. kommuniziert. Die Messungen werden insgesamt auf das bei Anwendung von reinem W. beobachtete, willkürlich = 1000 gesetzte elektrokapillare Maximum bezogen.

Die in groſser Zahl untersuchten Fll. zerfallen in 3 Klassen: 1. Mineralbasen und ihre Salze; Mineralsäuren und einige organische SS. 2. Organische Basen u. ihre Salze. 3. Neutrale organische Verbb., nebst schwachen organischen SS. — Der vorliegende 1. Teil befaſst sich nur mit der 1. Klasse. Für zahlreiche hierher gehörige Verbb. werden zunächst die bei verschiedenen Konzentrationen beobachteten Maxima der Oberflächenspannung zusammengestellt, die teils oberhalb, teils unterhalb der in reinem W. beobachteten liegen und von der Konzentration abhängen. Eine besondere Stellung nehmen Stoffe ein, die in verd. Lsg. das Maximum erniedrigen, in konz. es erhöhen (KNO_3 und neutrales K-Tartrat). In äquivalenten Lsgg. besitzen Neutralsalze derselben S. dasselbe Maximum; die S. selbst zeigt das gleiche Maximum nur im Falle von O-freien SS., während O-SS. stets eine Depression des Maximums zeigen, selbst da, wo die Salze eine Erhöhung (gegenüber W.) ergeben.

In weiteren Kapiteln werden Form und Ausdehnung der Kurven für verschiedene Lagg. an der Hand von Zahlenangaben ausführlich erörtert. Die negativen Äste der Kurven verschiedener Salze können durch Parallelverschiebung zur Abscisse nahezu zur Deckung gebracht werden. Eine besondere Behandlung erfahren die SS., die gegenüber den Salzen wesentlich abweichende Eigenschaften zeigen. Die letzten Kapitel betreffen den durch LIPPMANN zu besonderer Bedeutung erhobenen 2. Differentialquotienten, die Kurven von Fl.-Gemischen und die elektrokapillare Viskosität, die namentlich bei Fl.-Gemischen auftritt und sich darin äufsert, dafs die Einstellung des Hg-Meniskus bei Änderung der Bedingungen nicht augenblicklich erfolgt. (Ann. Chim. Phys. [7] **28**. 145—241. Juni.) MITTASCH.

P. Vaillant, *Theorie der gefärbten Indikatoren.* Gegenüber der von OSTWALD u. NERNST vertretenen Anschauung, dafs verschiedene Farbe der nicht dissociierten Indikatorsäure RH oder -base ROH und des Ions R das Wesen eines Indikators ausmachen, wendet Vf. ein, dafs nach dem Massenwirkungsgesetz in noch höherem Mafse als die Farbe des Ions die des nicht gespaltenen Salzes in Betracht kommen mufs. Wird beispielsweise eine KOH-Lsg. mit einem sauren Indikator RH versetzt, so bildet sich RK, das infolge des grofsen KOH-Überschusses als Salz einer schwachen S. nur wenig R'-Ionen liefern kann; die Farbe der Lsg. ist demnach im wesentlichen die von RK. Beim Titrieren dieser Lsg. entsteht zum Schlufs wenig dissociierte HR, so dafs wieder der Einflufs der Farbe des R'-Ions verschwindend ist.

Zur experimentellen Prüfung wurden Lagg. von Paranitrophenol und seinem K-Salz kolorimetrisch mittels des Spektrophotometers von GOUY untersucht. Für eine bestimmte Wellenlänge ist der Absorptionskoeffizient einer Lsg. des K-Salzes unabhängig von der Menge KOH wie von der Menge des Paranitrophenolkaliums, woraus geschlossen wird, dafs das letztere gröfstenteils nicht dissociiert u. in diesem Zustande gefärbt ist; die gleiche Farbe hat das Anion R', während Paranitrophenol selbst ungefärbt ist. Durch Gegenüberstellung der einerseits an einer reinen Paranitrophenolkaliumlsg., andererseits an einer mit einem grofsen Überschufs von KOH versetzten Lsg. dieses Salzes ermittelten Absorptionskoeffizienten läfst sich der (ziemlich beträchtliche) Grad der hydrolytischen Dissociation von Paranitrophenolkalium berechnen. Dieser nimmt im Einklange mit Ableitungen aus dem Massenwirkungsgesetz mit wachsender Konzentration anfangs rasch ab, bleibt dann innerhalb eines gewissen Intervalles annähernd konstant und sinkt bei sehr hohen Konzentrationen von neuem. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1192—95. [18/5.*].) MITTASCH.

R. Blondlot, *Neue Quellen durchdringungsfähiger Strahlung und neue Wirkungen dieser Strahlung.* Ähnlich wie das Auerlicht (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 735; C. **1903**. I. 947) senden auch andere Lichtquellen, z. B. ein Gasringbrenner, eigentümliche Strahlen aus, für die der Vf. die Bezeichnung n-Strahlen wählt. Der Bunsenbrenner zeigt diese Strahlen nicht, wohl aber ein darin zur Rotglut erhitztes Ag-Blech. Die Strahlen durchdringen Al, Holz, schwarzes Papier u. s. w., werden aber von Glas absorbiert. Der Nachweis erfolgt durch die Verstärkung kleiner elektrischer Fünkchen, die bei Zwischenschaltung einer Sammellinse aus Quarz auch vier Brennpunkte zu erkennen gestatten. Die vom Ag-Blech ausgehenden n-Strahlen sind ebenso polarisiert wie die gleichzeitig ausgesandten Licht- und Wärmestrahlen. Wird das Blech mit Rufs bedeckt, so nimmt die Intensität der Emission zu, aber die Polarisation verschwindet. Ebenso wie ein Funke, erfährt auch eine kleine Flamme durch die auffallenden n-Strahlen eine Verstärkung der Helligkeit, die deutlicher sichtbar wird, wenn man das Licht auf eine matte Glas-

scheibe fallen läfst. Die n-Strahlen sind zwar unfähig, merkliche Phosphoreszenz zu erregen; sie haben jedoch die Eigenschaft, vorhandene Phosphoreszenz zu verstärken. Die neuen Strahlen gehören wahrscheinlich in das Gebiet zwischen den ultraroten und den elektromagnetischen Wellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1227—29. [25/5.*].) MITTASCH.

Charles G. Barkla, *Sekundäre Strahlung von Gasen, die den X-Strahlen unterworfen werden.* Ein Bündel Röntgenstrahlen wurde auf Luft oder andere Gase (H, CO_2, SO_2) gerichtet u. deren sekundäre Strahlung mit Hilfe eines modifizierten Elektroskops beobachtet. Alle den Röntgenstrahlen ausgesetzten Gase zeigen sekundäre Strahlung, die ungefähr in derselben Weise wie die primären Strahlen absorbiert wird. Für eine bestimmte Primärstrahlung ist die Intensität der Sekundärstrahlung der D. des Gases proportional. Die Sekundärstrahlung ist nicht auf Wiedervereinigung von Ionen zurückzuführen. (Philos. Mag. [6] **5**. 685—98. 1/6. Liverpool. Univ.-College.) MITTASCH.

N. Beketoff, *Über die chemische Energie im Zusammenhang mit den vom Radium hervorgerufenen Erscheinungen.* Vf. geht von den von ihm schon in Journ. russ. phys.-chem. Ges. **12**. 1 niedergelegten Anschauungen aus, dafs die unteilbaren Atome Anhäufungen eines Urstoffes, sei es nun der Lichtäther, oder seien es Elektronen, sind, welcher einen sehr grofsen Energiegehalt besitzt. Bei der Bildung von Atomen verlieren dieselbe Energie, doch umsoweniger, je gröfser die Anhäufung ist. Mithin müfste eine Grenze der Anhäufung existieren, und diese scheint im Falle des Radiums erreicht zu sein, so dafs das periodische System auch als ein Gesetz über die Anhäufung des Urstoffes zu betrachten ist. Bei dieser Gleichgewichtsgrenze tritt ein Zerfall solcher Elemente ein. Analogiebeispiele sind die Autozers. endothermer Verbb., wie TeH_2, H_2O_2, oder die Zerstäubung der Metalle durch den elektrischen Strom. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 189—97. 12/5. [29/1.].) DAUGE.

R. J. Strutt, *Radioaktivität gewöhnlicher Stoffe.* Die Verss. des Vf.'s sollten die Frage entscheiden, ob die sogenannte „freiwillige Ionisierung der Luft" auf eine schwache Radioaktivität der Gefäfswände zurückzuführen oder tatsächlich eine besondere Eigenschaft der Gase ist (vgl. PATTERSON, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. 44; C. **1903**. I. 946). Es wurde festgestellt, dafs bei Verwendung verschiedener Materialien (Cu, Ag, Zn, Pb, Cu, Pt, Al, Glas) als Gefäfswand die Entladung eines im Inneren befindlichen geladenen Drahtes mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt, woraus hervorgeht, dafs der gröfsere Teil (oder auch das Ganze) der beobachteten Ionisierung durch Becquerelstrahlen von der Gefäfswand bewirkt wird. Verschiedene Proben Sn-Folie oder Pt zeigten verschiedene Einw.; durch Glühen wurde die Aktivität des Pt nicht geändert. Durch Vergleich mit einem kleinen Kristall Urannitrat ergab sich, dafs die Aktivität des Pt nur ca. $^1/_{3000}$ von der des U beträgt. Möglicherweise ist die Radioaktivität gewöhnlicher Stoffe auf Beimengung stark aktiver Stoffe zurückzuführen, worauf auch die verschiedene Wirksamkeit von Proben desselben Stoffes verschiedener Herkunft hinweist. 1 Teil Ra in 300 Millionen Teilen könnte die beobachtete Radioaktivität verursachen. Aus Verss. über den verschiedenen Einfluſs des Druckes auf die erlangte Leitfähigkeit der Luft bei Wänden aus Zn und Sn geht hervor, dafs die Strahlung verschiedener Stoffe nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden ist. Die Strahlung von Sn (und vielleicht auch die von Zn) ist wahrscheinlich ziemlich von derselben Natur wie die α-Strahlung des U, Th und Ra. (Philos. Mag. [6] **5**. 680—85. 1/6. Cambridge.) MITTASCH.

J. C. Mc Lennan und **E. F. Burton**, *Einige Versuche über die elektrische Leitfähigkeit von atmosphärischer Luft.* Nach ELSTER und GEITEL besitzt atmosphärische Luft die Eigenschaft, induzierte Radioaktivität zu erregen, die von RUTHERFORD im Falle des Th auf Emanation zurückgeführt worden ist. Wurde bei den Verss. der Vff. der Ionisierungscylinder (aus Zn) am offenen Fenster rasch mit frischer Luft gefüllt und hierauf geschlossen, so fiel der beobachtete Sättigungsstrom anfangs rasch auf ein Minimum, um hierauf wieder allmählich anzusteigen und sich (in 2—3 Tagen) einem Grenzwert zu nähern. Diese Tatsache läfst sich durch die Annahme erklären, dafs die beobachtete Leitfähigkeit auf zwei Emanationen verschiedenen Ursprungs zurückzuführen ist: eine von der Erdoberfläche herrührende, die im geschlossenen Gefäfs rasch verschwindet (vgl. Philos. Mag. [6] **5**. 419; C. **1903**. I. 1065) und eine mit der Vers.-Dauer zunehmende, von der Gefäfswand stammende (vgl. STRUTT, vorstehendes Ref.). Die regelmäfsige Erhöhung der Leitfähigkeit durch zunehmenden Druck steht im Einklange mit der beträchtlichen Durchdringungsfähigkeit der Strahlung. Die für Pb, Sn und Zn als Gefäfsmaterial erhaltenen Zeitkurven haben gleichen Charakter, aber mit verschiedenen absoluten Werten der Leitfähigkeit; die Grenzwerte derselben wachsen mit steigendem Atomgewicht. Schliefst man den Vers.-Cylinder ganz oder teilweise in eine Wasserhülle ein, so nimmt die Leitfähigkeit der Luft im Inneren mit zunehmender Höhe und Dicke der Wasserschicht ab; aufser der von der Gefäfswand herrührenden ist also auch eine in der äufseren Luft befindliche, stark durchdringungsfähige Strahlung wirksam. (Philos. Mag. [6] **5**. 699—708. 1/6. Univ. of Toronto. Physic. Lab.) MITTASCH.

J. Formánek, *Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum gefärbter organischer Verbindungen.* Die Absorption bestimmter Lichtstrahlen durch Lsgg. gefärbter organischer Verbb. wird im allgemeinen bedingt: 1. „durch Vereinigung bestimmter mehrwertiger Atomgruppen mit gewissen organischen Gruppen, welche dem derartig gebildeten Körper unter bestimmten Bedingungen verschiedene Farbe erteilen und somit auch eine verschiedene Absorption erregen.“ Die Absorption erregenden Gruppen sind hauptsächlich $C_6H_4 \cdot NR_2$ und $C_6H_4 \cdot OH$, wobei R Wasserstoff, Alkyle, Alkylbenzole oder Phenyle bedeutet. „Verbindet sich z. B. die Gruppe $C_6H_4 \cdot NR_2$ mit dem Methanrest : CH oder mit der Gruppe $\cdot N : N \cdot$, so entsteht eine basische Verb., welche entweder selbst farbig ist (Amidoazobenzol) oder erst als Salz gefärbt ist, wie z. B. das Malachitgrün.“ Die Lsgg. solcher Körper erregen dann im Spektrum eine bestimmte Absorption. Die Beschaffenheit der Absorption sowie die Anzahl der Absorptionsstreifen ist abhängig von der Anzahl der Absorption erregenden Gruppen in der Verb. und von den Eigenschaften gewisser Radikale, welche in die Absorption erregenden Gruppen eintreten. Enthält die Verb. eine Absorption erregende Gruppe, so liefert ihre Lsg. einen Absorptionsstreifen, und im allgemeinen entspricht die Zahl der Streifen der Zahl der erregenden Gruppen.

2. Ferner wird Absorption bewirkt durch eine weitere neue Verkettung der Benzolkerne, wobei ein neuer Sechsring entsteht. Z. B. zeigt Phenolphtaleïnnatrium zwei dicht neben einander liegende Streifen, dagegen Fluoresceïnnatrium neben zwei dicht aneinander liegenden Streifen noch einen dritten rechts davon.

Nur paraständige auxochrome Gruppen erregen einen besonderen Streifen; eine in anderer Stellung befindliche auxochrome Gruppe hat nur auf die Lage des Absorptionsspektrums Einfluſs, welches durch die paraständigen Gruppen gebildet wurde. — Nicht alle Farbstoffe liefern ein aus getrennten Streifen bestehendes Absorptionsspektrum. Es kann vielmehr auch eine kontinuierliche Absorption im roten, blauen oder violetten Teile des Spektrums erfolgen. Z. B. zeigt Auramin eine kontinuierliche Absorption des Spektrums im Blau und Violett. — Die Ab-

sorptionsspektra der Farbstoffe, welche einer und derselben chemischen Gruppe angehören, haben die gleiche Form und nur verschiedene Lage; Farbstoffe verschiedener chemischer Gruppen liefern dagegen nach Lage und Form verschiedene Spektren.

Die Form der Absorptionsspektra ist verschieden: 1. wenn das Chromophor der Farbstoffe verschieden ist; 2. wenn beim gleichen Chromophor die Chromogene der Farbstoffe verschiedene Anzahl von $C_6H_4 \cdot NR_2$-Gruppen haben. 3. Bei gleichem Chromophor und gleicher Anzahl der erregenden Gruppen bewirkt die weitere Verkettung der Benzolkerne eine Formänderung des Spektrums. 4. Bei gleichem Chromophor und gleicher Anzahl der erregenden Gruppen bedingt die Verschiedenheit der Stellung letzterer Gruppen Formverschiedenheit im Spektrum. 5. Eintritt der Aryle in die Aminogruppen bewirkt bei sonst gleichem Bau der Farbstoffe unter Umständen Formänderung im Spektrum.

Die Lage der Absorptinnsspektren wird geändert: 1. wenn die auxochromen Gruppen ihre Stellung zum Chromophor ändern; 2. wenn die H-Atome der auxochromen Gruppen substituiert werden; 3. wenn die H-Atome des Benzolkerns durch Alkyle, salzbildende Gruppen oder durch Nitrogruppen ersetzt werden, oder wenn diese Gruppen verschiedene Stellungen einnehmen; 4. wenn der Wasserstoff eines Chromophors, welches schon mit zwei Benzolresten verbunden ist, durch Phenyl ersetzt wird; 5. wenn die Verkettung der Benzolkerne durch verschiedene Elemente bewirkt wird; 6. wenn Wasserstoffe des Benzolkerns durch Halogene ersetzt werden; 7. wenn freie Farbstoffsäuren neutralisiert werden.

Fluoreszenz zeigen im allgemeinen die Verbb., welche die Konstitution $C_6H_4<\frac{R}{R_1}>C_6H_4$ mit zwei symmetrisch gestellten Amido- oder Hydroxylgruppen haben, wobei R = O, S und N, R_1 = C und N ist. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 137—38. 149—57. 171—76. 1/4. 15/4. 1/5. Prag.) PRAGER.

Ch. Ed. Guillaume, *Anwendungen der Nickelstahle.* (Forts. von Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **15**. 403; C. **1903**. I. 1331.) Die Mitteilungen betreffen die Verwendung von Draht aus unveränderlichem Nickelstahl für Längenmessungen. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **15**. 514—44. 15/5.) MITTASCH.

Albert Colson, *Eine physikalische Konstante bezüglich aufgelöster Körper.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1207. **134**. 1496; C. **1902**. II. 419.) Die Auflsg.-Wärme eines Stoffes in einer bestimmten Menge W. ändert sich mit der Temperatur im allgemeinen derart, daſs sie von — durch 0 zu + übergeht. Da dies für verschiedene Verdünnungen gilt, so müssen sich zwei für verschiedene Konzentrationen gezeichnete Kurven (Lsg.-Wärme als Funktion der Temperatur) in einem bestimmten Punkte schneiden. Der Vf. hat nachgewiesen, daſs dies im Falle von Alkalichlorid und -nitrat für alle beliebigen Konzentrationen gilt, so daſs man einen gemeinsamen Schnittpunkt aller Kurven erhält, in welchem die Verdünnungswärme das Zeichen wechselt. Dieser „tote Punkt“ der Verdünnung (mit der Verdünnungswärme 0) zeigt an, daſs eine Zufügung des Lsg.-Mittels keine chemische Wirkung auf den gel. Körper ausübt, während da, wo kein solcher Punkt existiert, bei allen Temperaturen eine Einw. stattfindet. Das letztere ist der Fall in gewissen gemischten Lsgg. (z. B. NaOH + NaCl, mit gegenseitiger Beeinflussung der Dissociation), wo der tote Punkt von dem Mengenverhältnis beider gel. Körper abhängt, und bei Alkalidisulfaten, die bei steigender Verdünnung in wachsendem Maſse in neutrales Sulfat und freie S. zerfallen. (Ann. Chim. Phys. [7] **28**. 276—88. Juni.) MITTASCH.

J. C. Philip, *Gefrierpunktskurven für einige binäre Gemische von organischen*

Substanzen, besonders von Phenolen und Aminen. Wenn man die anfänglichen Gefrierpunkte einer Reihe von Gemischen zweier Substanzen bestimmt und diese Temperaturen bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Konzentration graphisch darstellt, so erhält man eine Gefrierpunktskurve, die im einfachsten Falle aus zwei Zweigen besteht; letztere gehen aus von den Gefrierpunkten der Komponenten u. schneiden sich bei einem eutektischen Punkt. Sind die beiden Substanzen aber im stande, eine Verb. zu bilden, so werden die beiden Zweige durch eine andere Zwischenkurve geschnitten, die zuweilen ein Maximum aufweist. Beispiele von letztgenanntem Kurventypus mit einem Zwischenzweig fanden sich in dem System Phenol—Harnstoff, in welchem das Maximum bei einem Gemisch mit ca. 33 Molekularprozenten Harnstoff auftritt, u. in den Systemen p-Kresol—Anilin, Phenol—α-Naphtylamin, Phenol—p-Toluidin, α-Naphtol—p-Toluidin, Phenol—Pikrinsäure, in welchen allen das Maximum da auftritt, wo die Verbb. in molekularem Verhältnis zu einander stehen.

Nach der Theorie von ROOZEBOOM erreicht der Zwischenzweig das Maximum da, wo das Gemisch in seiner Zus. mit der Formel der Verbindung übereinstimmt, und aus allen Gemischen, die innerhalb der Grenzen des Zwischenzweiges liegen, scheiden sich Kristalle dieser Verb. aus. In den genannten Fällen konnte diese Auffassung durch die Analyse der beim Erstarren sich ausscheidenden Kristalle bestätigt werden. — In der Gefrierpunktskurve für Phenol—Harnstoff wird der Zwischenzweig bei seinem Maximum plötzlich von einem anderen Zweig geschnitten, der augenscheinlich beim Gefrierpunkt des Harnstoffs endigt. Die interessanteste Gefrierpunktskurve ist vielleicht die für Phenol—p-Toluidin erhaltene, zumal die von diesen beiden Substanzen gebildete Verb. in zwei Modifikationen existiert, die beide einen entsprechenden Zwischenzweig in der Gefrierpunktskurve besitzen. Die Verb. von Phenol u. α-Naphtylamin kristallisiert so langsam, daſs es möglich war, erhebliche Teile der gewöhnlichen Zweige der Gefrierpunktskurve unterhalb des Zwischenzweiges und unterhalb der eutektischen Temperaturen zu realisieren. — Die Verbb. aus p-Kresol und Anilin (Platten, F. 21°), Phenol u. p-Toluidin (Platten, F. 29°), α-Naphtol u. p-Toluidin (Nadeln, F. 53,5°), Phenol u. Pikrinsäure (gelbe Nadeln, F. 83°) sind bisher noch nicht beschrieben. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 143—44. 29/5. [20/5.*].) HENLE.

Anorganische Chemie.

E. Erdmann, *Kristalle von Schwefel in und an quartärem Ton gebildet.* An und in schwarzem Ton, der 20, bezw. 40 Jahre in A. aufbewahrt worden war, hatten sich 4 mm groſse rhombische Schwefelkristalle gebildet. Der Ton enthielt 0,45% reinen S und 0,1% S als Sulfid, aus beiden sind durch Einw. des A. die Kristalle entstanden. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar. — Z. Kristall. **37**. 282. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

Henry Bassett jun., *Der Mechanismus der Reduktion von Kaliumdichromat durch schweflige Säure.* (J. Chem. Soc. London **83**. 692—703. Juni. Chemical Laboratory. University College. London, W. C. — C. **1903**. I. 910.) HENLE.

Paul Rohland, *Über die zweite anhydrische Modifikation des Calciumsulfats.* Trotz vieler Forschungen herrscht in der Literatur noch groſse Unklarheit über die Modifikationen des hydratisierten u. anhydrischen $CaSO_4$. Bekannt sind: 1. $CaSO_4$, $2H_2O$, Dihydrat, das sich bei 107° in 2. das Hemihydrat, $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$, umwandelt. Hieraus entsteht bei 130° 3. die erste anhydrische (sog. totgebrannter Gips), 4. bei

525° die zweite anhydrische Modifikation (sogen. hydraulischer oder Estrichgips). 5. könnte noch eine dritte anhydrische Modifikation in Frage kommen, welche durch Glühen im Gebläse entsteht, aber jedenfalls schon zum grofsen Teil Zersetzungsprodd. enthält. 6. Anhydrit (natürlicher). 2. u. 4. haben hydraulische und erhärtende Funktionen, die übrigen nicht oder doch nur bedingungsweise. Bei 6. ist eine Erhärtung nie beobachtet worden, dagegen bei 3. in Ggw. positiver Katalysatoren, wodurch sich beide entgegen VAN'T HOFF's Anschauung unterscheiden. Die Eigenschaften von 4. der zweiten anhydrischen Modifikation, die VAN'T HOFF als „sehr geheimnisvoll" bezeichnet, sind in Bezug auf ihr Verhalten Katalysatoren gegenüber vom Vf. studiert worden im Anschlufs an ähnliche Unterss. über das Hemihydrat (Zeitschrift Baumaterialienkunde **6**. 19). Qualitativ zeigte sich eine Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit, u. quantitativ liefs sich Abhängigkeit von Konzentration und Natur der zugesetzten Stoffe erkennen.

Ferner zeigte sich, dafs einige Zusätze hier andere Wirkungen hervorbringen als beim Hemihydrat. So wirkt NH_4Cl, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $K_2Cr_2O_7$ bei jenem verzögernd. Mit Temperaturänderung kann das Zeichen der Beeinflussung wechseln. Die Ursachen der katalytischen Wirkung sind jedenfalls in der Löslichkeitsbeeinflussung des Anhydrids durch die Zusätze zu suchen, u. es besteht ein Parallelismus zwischen gröfserer Löslichkeit und Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit. Hierdurch wird auch die Tatsache erklärt, dafs Anhydrid anders als Hemihydrat beeinflufst wird. Es ist wohl anzunehmen, dafs vor der Hydratation Lsg. eintritt, und nach Überschreitung des Löslichkeitsprod. Abscheidung kristallisierter Dihydrate stattfindet. VAN'T HOFF hat ein Anhydrid bei 100° gewonnen, von dem er vermutet, dafs es bei Erhärtung des Estrichgipses eine wichtige Rolle spiele, aber jenes hat eine sehr grofse Hydratationsgeschwindigkeit, dieses eine sehr kleine. Indessen wird dieser scheinbare Widerspruch sofort beseitigt, wenn man annimmt, dafs seine aktive M. im Estrichgips nur klein ist. Die anhydrische Form würde dann die gleiche Rolle spielen, wie die in 10% HCl l. Anteile des Portlandcementes. (Vergl. Habilitationsschrift: „Der Portlantcement vom phys.-chem. Standpunkte".) (Z. anorg. Ch. **35**. 194—200. 21/5. [6/4.] Stuttgart. I. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

MEUSSER.

Paul Rohland, *Über die Hydratations- u. Erhärtungsvorgänge einiger Sulfate.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 458; C. **1900**. II. 1138.) Manchen Hydratationen schliefsen sich Erhärtungsvorgänge an, welche die Stoffe in einen fast in W. unl. Zustand überführen. An den Sulfaten der Metalle läfst sich ein Zusammenhang zwischen Hydratations- u. Erhärtungsrk. erkennen. Mit GIBBS' Phasenregel wird die Frage beantwortet, welche Sulfate hierher zu rechnen sind. Es sind alle diejenigen, welche einen mehr als dreifachen Punkt aufweisen, der durch das gleichzeitige V. von vier oder mehr Stoffformen gekennzeichnet ist, da an ihm nebeneinander im Gleichgewicht sich befinden: hydratisches Salz, anhydrisches Salz, Lsg., Dampf. Er liegt unweit gewisser Umwandlungspunkte. Nur unterhalb derselben sind diese Sulfate zu Hydratation und Erhärtung befähigt. Durch Katalysatoren können diese Vorgänge beschleunigt oder verzögert werden; doch diese wirken auf die einzelnen Sulfate nicht im gleichen Sinne (vgl. vorst. Ref.). Wie beim $CaSO_4$ Hemihydrat freiwillig in Dihydrat und Anhydrid zerfällt, so werden auch wasserärmere Verbb. anderer Sulfate ähnliches Verhalten zeigen. Man kann einmal durch Erhitzen auf bestimmte Temperatur zu den Umwandlungspunkten gelangen oder durch eine solche Anordnung von zwei Sulfaten, dafs bei ihrer Vereinigung Wasseraustritt erfolgt. Z. B.:

$$Na_2SO_4, 10H_2O + CuSO_4, 5H_2O \overset{21°}{\rightleftharpoons} Na_2SO_4 \cdot CuSO_4, 2H_2O \text{ (Kröhnit)} + 13H_2O.$$

Bei höherer Temperatur tritt meist Zers. ein. Durch Verwitterung wird man die Umwandlungspunkte erreichen, wenn der Dampfdruck höher als der durchschnittliche atmosphärische ist, vorausgesetzt, daſs die Luft sonst keine Veränderung hervorbringt. (Z. anorg. Ch. **35**. 201—4. 21/5. [6/4.] Stuttgart. I. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

Edmond van Aubel, *Elektrische Leitfähigkeit von Selen in Gegenwart mit Ozon behandelter Körper.* Stoffe wie Kautschuk und Kampfer, die längere Zeit einem Strome trocknen Ozons ausgesetzt worden sind, wirken nicht nur auf die photographische Platte ein, sondern erhöhen auch die elektrische Leitfähigkeit von Selen, ähnlich wie die von H_2O_2 ausgehenden Strahlen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 929; C. **1903**. I. 1168). (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1189—90. [18/5.*].) MITTASCH.

Hermann Grossmann, *Über die Doppelsalze der Alkaligruppe.* EPHRAIM's Gesetz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1177; C. **1903**. I. 1168), die Zahl der Halogenalkalimoleküle, welche an das als Zentralatom fungierende Schwermetallhalogen herantreten können, fällt mit steigendem Atomgewicht des positiven Metalls, bestätigt sich nicht durch die Erfahrung. Denn dann müſste Rb u. Cs sich dem K u. nicht dem NH_4 anschlieſsen. In den folgenden Beispielen ist aber die Additionsmöglichkeit des Cäsiumhaloids noch gröſser als die von K und NH_4: $HgJ_2 \cdot 3CsBr$, $HgJ_2 \cdot 3CsCl$, $PbBr_2 \cdot 4CsBr$ etc. Vom Kobaltbromür sind nur Cäsiumdoppelverbb. bekannt. Rb zeigt in seinen Verbb. die gröſste Analogie mit NH_4, und Rubidium- und Ammoniumsalze haben gleiches Atomvolum, das sogar das des K übertrifft. Wenn sterische Anschauungen eingeführt werden, sollte das Atomvolum besondere Berücksichtigung finden. Das gröſsere Molekularvolum des NH_4 würde einen höheren Wassergehalt als K in seinen Verbb. bedingen. Für die Ähnlichkeit von NH_4 u. Rb spricht die Existenz u. das Verhalten folgender Salze: $2HgJ_2 \cdot 3NH_4Br$, 1 cm lange, gelbe, rhombische Prismen, und $HgJ_2 \cdot 2NH_4Br$, dem ersten äuſserlich sehr ähnliche Kristalle, $HgJ_2 \cdot 2RbBr$ u. analoge Cs-Salze. Vom K konnten solche nicht gewonnen werden. WERNER's Anschauungen zufolge sind Cyanide (Rhodanide) prinzipiell nicht verschieden von Halogenverbb., aber sie folgen nicht dem Gesetz EPHRAIM's. So entsprechen die K-Doppelcyanide vom Zn, Cd u. Hg dem Schema $R(CN)_2 \cdot 2KCN$, die Na-Salze der Formel $R(CN)_2 \cdot NaCN + aq.$, z. B. $2Hg(CN)_2 \cdot 2NaCN + 3H_2O$, lange, prismatische Nadeln (enthielt nach älteren Angaben $4H_2O$). Vielleicht leitet sich dieses Salz von der einbasischen S. $HR(CN)_2$ ab, was auch gegen EPHRAIM's Regel sprechen würde. CuCN addiert ebenfalls weniger NaCN als KCN, z. B. $CuCN \cdot NaCN + 2H_2O$ entspricht dem $CuCN \cdot KCN$, aber es unterscheidet sich $CuCN \cdot 2NaCN + 3H_2O$ von $CuCN \cdot 3KCN$ durch den Mindergehalt von 1 NaCN und Mehrgehalt von H_2O. Das Na-Salz kristallisiert in farblosen Nadeln. Mit den Tatsachen im Einklang ist die Regel, daſs Na- u. Li-Salze meist den gröſsten W.-Gehalt aufweisen, doch schlieſsen sich die Schwermetallsalze durchaus nicht immer den K-Verbb. an, wie folgende Beispiele lehren: $PdBr_2 \cdot SBr_2 + 6H_2O$ (K mit 2 Mol. H_2O), $CdJ_2 \cdot BrJ_2 + 5H_2O$, $Cd(CN)_2 \cdot Ba(CN)_2 + H_2O$, während die K-Salze nur ohne W. bekannt sind. Es lassen sich also zur Zeit keine allgemein gültigen Regeln über die Wirksamkeit der Elemente in den besprochenen Verbb. aufstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1600—5. 23/5. [7/5.] Chem. Inst. d. Univ. Münster.) MEUSSER.

H. Moissan u. J. Dewar. *Über einige Verbindungen des flüssigen Fluors bei der Temperatur von —187°.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 429—31. 20/5. — C. **1903**. I. 1069.) DÜSTERBEHN.

H. Moissan u. **J. Dewar**. *Über das Erstarren des Fluors und die Verbindung von festem Fluor mit flüssigem Wasserstoff bei −252,5°.* (Bull. Soc. Chim. Paris **29**. 432—34. 20/5. — C. **1903**. I. 911.) DÜSTERBEHN.

Walter Noel Hartley, *Die Absorptionsspektra der Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationsstadien.* (J. Chem. Soc. London **83**. 658—66. Juni. — C. **1903**. I. 1117.) HENLE.

Demetrio Helbig, *Neue Synthese des Salpetersäureanhydrids.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 211; C. **1903**. I. 1117.) Dieselbe gelang Vf. statt mit Salpetrigsäureanhydrid, wie fälschlich angegeben, mit dem Hypoazotid N_2O_4 und Ozon. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 211—14. 15/3.) ROTH.

V. H. Veley, *Die Zersetzungsbedingungen des Ammoniumnitrits.* Die Zers. des NH_4-Nitrits in N und H_2O verläuft nach dem allgemeinen Gesetz $\frac{\log A}{A-x} = \alpha\vartheta$, gleichgültig ob die Rk. ihren normalen Verlauf nimmt, oder ob sie durch Zufügung einer anderen Substanz beschleunigt wird. Durch NH_3, welches in der Lsg. durch Zusatz eines Metalloxyds in Freiheit gesetzt wird, wird die Zers. verhindert oder aufgehalten; ebenso wirken Amine der aliphatischen, Benzol- und Pyridinreihe, aromatische Hydrazine und in geringerem Grade Oxime. Temporär beschleunigt wird die Rk. durch aliphatische Amide; andere Amide sind unwirksam. Benzoesäuresulfinid (Saccharin), das einzige Imid, welches in dieser Hinsicht untersucht wurde, verursacht eine beträchtliche Beschleunigung, aber die Rk. verläuft stets im Sinne des allgemeinen Gesetzes. — Es hat nicht den Anschein, als wenn Lsgg. von NH_4-Nitrit, wie sie aus Ag-Nitrit und NH_4Cl bereitet werden, im Laufe der Zers. alkalisch würden. Fein verteiltes Ba-Sulfat, das zu einer N entwickelnden Lsg. von NH_4-Nitrit hinzugefügt wird, übt zwar keine fortdauernde Einw. aus, bewirkt aber gleichwohl dadurch, daſs es eine Änderung der gelösten Gasmenge hervorruft, eine temporäre Zunahme der N-Entw. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 142—43. 29/5. [20/5.*].) HENLE.

Lord Rayleigh, *Mengenverhältnis des Argons in dem von flüssiger Luft ausgesandten Dampfe.* Die Stellung des Kp. des Argons zwischen denen von N und O läſst erwarten, daſs mit einer Anreicherung der fl. Luft an O eine relative Zunahme des Argons gegenüber dem N verbunden ist. Vf. analysierte das von fl. N-O-Gemischen verschiedener Zus. entweichende Gas, indem er in einer Probe mittels des HEMPEL'schen Verf. den O-Gehalt feststellte, in einer anderen den N mit Hilfe elektrischer Entladungen allmählich oxydierte und den zurückbleibenden O durch P absorbieren ließs, worauf das Argon unmittelbar gemessen werden konnte. Der A-Gehalt beträgt bei 30% O im Dampf 1,3%, bei 40—90% ziemlich konstant 2%; das Verhältnis des A zur Summe von N und A wächst also bedeutend mit steigendem O-Gehalt im Dampfe und ist natürlich in der (O-reicheren) Fl. noch gröſser. Argon läſst sich also vorteilhaft aus fl. Luft darstellen. (Philos. Mag. [6] **5**. 677—80. 1/6.) MITTASCH.

R. Abegg, **C. J. J. Fox** u. **W. Herz**, *Borsäure, Fluorkalium und Flußsäure.* Borsäure u. Fluorkalium. Wird zu einer neutralen Lsg. von KF eine solche von H_3BO_3 gegeben, so reagiert das Gemisch alkalisch, was durch folgende Rk. erklärt werden könnte: $4F' + 4B(OH)_3 \rightleftharpoons BF_4' + 3BO_2' + 6H_2O$, wobei die Hydrolyse entstehenden Borats für die Alkalinitität in Frage kommen. Nach dem Massenwirkungsgesetze bestünde die Gleichung $\frac{(F')^4 \cdot [B(OH)_3]^4}{(BF_4) \cdot (BO_2')^3} = \text{Konst.}$ Die Konzentration

der Borsäure liefs sich durch das Teilungsverhältnis (h) einer wss. Lsg. gegen Amylalkohol ermitteln, welches nahe 3,35 bei 25° ist. Die vorstehende Gleichung kann man schreiben $\frac{(c-w+ha)ha}{w-ka} = \sqrt[4]{k'} =$ Konstante (c = ursprüngliche Konzentration des KF, a = die im Amylalkohol gefundene Borsäure, w = die im W. vorhandene gesamte Borsäure). Nach Zahlen von Fox kann diese Gleichung unmöglich richtig sein. Aber der Ausdruck $\frac{[c-{}^1/_2(w-ha)](ha)^2}{w-ha} = k^2$ ist konstant Folgende chemische, weder bewiesene, noch wiederlegte Gleichung würde hierfür in Betracht kommen. $F' + 2H_3BO_3 \rightleftarrows [B_2O_3 \cdot F]' + 3H_2O$. Aus Gefrierpunktsmessungen Abegg's für KF-Lsgg. folgt, dafs KF in K + F' zerfällt, und man die Depressionen zwischen 1 und 0,1 n. annähernd durch 3,40 n°. darstellen kann. In Verb. mit Messungen an ebensolchen noch Borsäure haltenden Lsgg. läfst sich ha = Konzentration der freien Borsäure ermitteln, u. ein Vergleich mit den von Fox gefundenen Zahlen zeigt genügende Übereinstimmung. Von Abegg bestimmte Leitfähigkeiten, die einen Rückgang von 10% aufweisen, könnten durch sehr geringe Beweglichkeit des komplexen Ions, aber auch durch Dissociationsrückdrängung erklärt werden.

Borsäure und Fluorwasserstoffsäure. Da SS. in ihrer Dissociation weit stärker als Salz variieren, so konnte man durch Unters. von Borsäure mit HF weitere Aufklärungen erwarten. Aus einer Tabelle von Fox geht hervor, dafs bei höheren Konzentrationen von HF die Borsäure die Leitfähigkeit vergröfsert, während bei hohen Verdünnungen reine HF besser leitet. Das kann wohl nicht anders als durch die Annahme gedeutet werden, dafs die Borsäure mit mehreren Äquivalenten HF sich zu einer Säure zusammenlagert, die in höheren Konzentrationen stärkere Dissociation besitzt. Während HF für $\Lambda_\infty = 400$ sein mufs, bei Ggw. von Borsäure aber nur $^1/_4$ dieses Wertes erreicht wird, so folgt die Reaktionsgleichung $4HF + H_3BO_3 = 1$ Mol. einer einbasischen Säure etwa HBF_4. Gefrierpunktsmessungen Abegg's zwingen zu dem Schlufs, dafs der Flufssäure die Formel H_2F_2 zukommt. Die Depression ist abhängig von der Zeit, während welcher die Komponenten der Mischung in Berührung waren. Daraus geht hervor, dafs neben der schnelleren an den Leitfähigkeiten gemessenen noch eine langsamere Rk. einherläuft. Ein Weg, um deren Geschwindigkeit zu verfolgen, fand sich bei Best. der Löslichkeit von Borsäure in HF. Die Werte, die Herz hierbei ermittelt hat, lehren, dafs das Äquivalentverhältnis im Komplex HF : Borsäure 4 oder 5 : 1 ist. Ferner nimmt der Titer der „starken S." überall auf ca. die Hälfte des Anfangswertes ab, woraus die Basizität der Komplexsäure hervorgeht. Danach trifft vielleicht folgende Gleichung zu: $2H_2F_2 + H_3BO_3 = H_2F_2 \cdot BF_2(OH) + 2H_2O$. Nebenbei verlaufen aber jedenfalls noch andere Rkk. Messungen der Leitfähigkeit zeigten die merkwürdige Erscheinung, dafs gegenüber der starken Titerabnahme für sie nur eine solche von 1% auftrat. Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit auf Grund der Titerabnahme liefsen zwar noch keine Entscheidung über die Reaktionsordnung zu, wohl aber konnten durch sie einige Möglichkeiten ausgeschlossen werden. Unwahrscheinlich sind: 1. $HF + H_3BO_3 = 1$ Mol. einbasischer S., 2. $H_2F_2 + H_3BO_3 =$ 1 Mol. einbasischer S., 3. $H_2F_2 + H_3BO_3 = 1$ Mol. zweibasischer oder 2 Mol. einbasischer S., 4. $2HF + H_3BO_3 = 1$ Mol. einbasischer S., 5. $2H_2F_2 + H_3BO_3 = 1$ Mol. einbasischer S., 6. $2H_2F_2 + H_3BO_3 = 1$ Mol. zweibasischer S. 5. und 6. haben noch am meisten für sich, wenn nicht die Analyse des von Herz gewonnenen Na-Salzes gegen sie spräche, das 25,1—26,4 Na enthält. In W. von 26° lösen sich 0,90 Mol. H_3BO_3; da diese Zahl gröfser als die von Herz für Borsäure in HF ermittelte ist, so folgt, dafs die gesamte titrierbare H_3BO_3 frei vorhanden ist. Ihre Löslich-

keit wird durch die Ggw. von Fluorborsäure vermindert. Als sicher muſs nach Messungen von Fox angenommen werden, daſs der irreversiblen durch die Titeränderung charakterisierten Rk. zwischen Borsäure u. HF eine reversible mit Leitfähigkeitsänderung verbundene vorhergeht. Das Gleiche kann auch für das System $KF + H_3BO_3$ in Betracht kommen und scheint auch in der Tat einzutreten, wie Gefrierpunktsmessungen von Abegg an k. und erhitzten Lsgg. zeigen. — Zwischen H_3BO_3 einerseits und HF, resp. KF andererseits, findet eine momentane reversible Rk. statt, die in jenem Falle zu einer stärkeren, in diesem zu einer schwächeren Säure als HF führt. Die so entstandenen Prodd. sind Ausgangsmaterial für eine zweite, irreversible Rk., die bei KF viel langsamer als bei HF verlaufen muſs. Es ist auffallend, daſs im Gegensatz zu sonstigen Beobachtungen in der anorganischen Chemie, solche Verzögerungen beobachtet werden. (Z. anorg. Ch. **35**. 129—47. 21/5. [31/3.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.) Meusser.

Eduard Jordis u. **E. H. Kanter**, *Beiträge zur Kenntnis der Silikate.* II. Einwirkung von Erdalkalilaugen auf Kieselsäure mit weniger als 23% W. (vgl. Z. anorg. Ch. **35**. 82; C. **1903**. I. 1400). Die Anregung zu diesen Unterss. gab die Beobachtung, daſs eine Gallerte, welche vorher das Metasilikat, $BaSiO_3$, geliefert hatte, später mit sinkendem Wassergehalte zu einem ganz anderen Prod. führte, dem die Formel $(BaO)_3(SiO_2)_4 \cdot 4{,}6H_2O$ zukommt und sich etwa von einer n. Tetrapyrosäure ableiten läſst. Eine ganze Reihe von Verbb. wurde isoliert, deren „Formeln indessen nur als Rechenformeln" zu betrachten sind. Aus den Verss. geht hervor, daſs dieselbe Kieselsäure verschiedene Körper gibt, je nachdem, ob gesättigte oder verd. Barytlsg. oder eine mit der letzteren äquivalente Strontiumlauge benutzt wird. Einige der Körper sind zweifellos chemische Verbb., was aus ihrer Entstehung auf verschiedenen Wegen u. ihrem Kristallisationsvermögen folgt. Eine Strukturverschiedenheit der allen zu Grunde liegenden Kieselsäure darf schon jetzt als sicher angenommen werden. Ist die Kieselsäure eine hochmolekulare, polymere Verb., so darf man auf einen schrittweisen Abbau rechnen. Betont muſs werden, daſs Ba-Verbb. 10%, Sr-Verbb. 15% W. aufweisen. (Z. anorg. Ch. **35**. 148—53. 21/5. [10/3.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) Meusser.

N. V. Kultascheff, *Über die Schmelzpunkte von Calciumsilikat, $CaSiO_3$, Natriumsilikat, Na_2SiO_3, und ihren Mischungen.* Auf Anraten von G. Tammann wollte der Vf. untersuchen, ob und welche Verbb. von $CaSiO_3$ und Na_2SiO_3 existieren. Jeder von beiden Stoffen kristallisiert leicht für sich, das Kristallisationsvermögen wird aber durch Zusatz von SiO_2 verringert, indem Gläser entstehen. Die Schmelzen wurden in Platintiegeln vorgenommen, die Erstarrungstemperaturen mit einem Thermoelement gemessen. Reines Na_2SiO_3 erstarrt bei 1007°, reines $CaSiO_3$ höher als bei 1400°. Ein Maximum besteht für ein Gemisch von 40% Na_2SiO_3 u. 60% $CaSiO_3$ bei 1160°, dem also eine Verb. entspricht $2Na_2SiO_3 + 3{,}2CaSiO_3$ (wahrscheinlich $3CaSiO_3$, was 58,8% $CaSiO_3$ verlangt). Aus Schlämmverss. mit Mischungen von 60—80% $CaSiO_3$ ist wohl mit Recht zu folgern, daſs sich Mischkristalle mit $CaSiO_3$ ausscheiden, während aus solchen von 40—60% solche mit $3Na_2SiO_3 \cdot 2CaSiO_3$ entstehen. Bei 1090° scheint eine eutektische Mischung von $2Na_2SiO_3 \cdot 3CaSiO_3$ und Na_2SiO_3, $2CaSiO_3$ zur Ausscheidung zu gelangen. Schlieſslich ist 938° die Abscheidungstemperatur der eutektischen Mischung von kristallisiertem Na_2SiO_3 und $3Na_2SiO_3 \cdot 2CaSiO_3$. Ein Zusatz von SiO_2 erniedrigt den Schmelzpunkt von reinem Na_2SiO_3, die FF. der Mischungen werden dagegen nicht herabgedrückt oder doch erst nach Zugabe gröſserer Mengen, so daſs man annehmen muſs, die SiO_2 löst sich in den an $CaSiO_3$ reicheren Verbb. auf. (Z. anorg. Ch. **35**. 187—93. 21/5. [31/3.] Jurjew-Dorpat.) Meusser.

W. A. Shenstone, *Über den verglasten Quarz.* Verglaste Kieselsäure, welche man erhält, wenn Quarz auf 1000° C. erhitzt, in W. eingetaucht und dann an der Sauerstoffflamme geschmolzen wird, besitzt Härte zwischen Feldspat u. Chalcedon, D. 2,21, F. höher als bei Pt, Brechungsindex kleiner als Quarz. (Proc. Roy. Inst. **16**, 528; Z. Kristall. **37**. 300. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Henri Moissan, *Über eine neue Darstellung des Siliciumhydrürs Si_2H_6.* (Bull. Soc. Chim. [3] **29**. 443. 20/5. — C. **1903**. I. 312.) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über die elektrische Nichtleitfähigkeit der Metallhydrüre.* (Bull. Soc. Chim. Paris **29**. 448—49. 20/5. — C. **1903**. I. 863). DÜSTERBEHN.

G. T. Beiby, *Über die äufserst feine, innige Struktur der Metalle.* Die mikroskopische Unters. von durch Feilen, Walzen, Hämmern, Polieren, Brechen erhaltenen Metalloberflächen (Au, Ag, Pt, Co, Ni, Cr, Fe, Cu, Pb, Bi, Sb, Sn, Cd, Mg, Al, Zn) brachte Vf. zu der Überzeugung, dafs die Metallsubstanz in zwei Varietäten existiert, 1. als Körnchen oder Schüppchen ($^1/_{300}$ bis $^1/_{400}$ mm im Durchmesser und weniger als $^1/_{12000}$ mm dick), 2. als durchsichtige, glasige, an gehämmerten, polierten, auch gefeilten Flächen sichtbare Substanz. Die zweite Modifikation entsteht während des Polierens etc. aus der ersten, enthält Schüppchen von jener u. zeigt im durchfallenden Lichte die charakteristische Metallfarbe (Au grün, Fe, Pt blau, Cu rot, Ni olivengrün). Die durchsichtige Varietät geht durch mechanische, resp. chemische Behandlung auch wieder in die schuppige über. Bei den kristallinischen Metallen (Sb, Bi, Zn) ist die 2. Modifikation an den Kristall-, resp. Spaltungsflächen vorhanden, während an dazu senkrechten Bruchflächen die Schuppen vorkommen. Bleiglanz u. Legierungen (Zn—Cu, Sn—Cu) zeigen ähnliche Erscheinungen. (Brit. Assoc. Report **1901**. 604; Chem. New. **84**. 163; Z. Kristall. **37**. 294. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

C. Marie u. **R. Marquis**, *Eigenschaften der Lösung von Natriumsulfat.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 424—29. 20/5. — C. **1903**. I. 943 u. 949). DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Cäsium- und Rubidiumammoniums.* Dargestellt wurden die beiden Verbb. in der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 685; C. **98**. II. 1241) angegebenen Weise. Das Cs wird vom NH_3-Gas unter n. Druck bei $+40°$ angegriffen; bei niedrigerer Temperatur entsteht eine blaue, braunrot reflektierende Fl. Die Farbe des der Formel $CsNH_3$ entsprechend zus. Cäsiumammoniums nähert sich der des Messings, ist aber weniger intensiv, als die des Natrium- und Lithiumammoniums. Das $CsNH_3$ ist kristallinisch, es entzündet sich an der Luft und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. In fl. NH_3 ist die Verb. ll. zu der bereits erwähnten blauen Fl., die nur wenig an der Gefäfswandung emporkriecht und sich bei höherer Temperatur oder im Vakuum schliefslich völlig in NH_3 u. Metall zers., welch letzteres in Form kleiner, glänzender Kristalle zurückbleibt. — Das Rb wird vom fl. NH_3 bei $-75°$ nicht mehr angegriffen. Einige Grade oberhalb dieser Temperatur bildet sich eine tiefblaue Fl., die erst bei etwa $-20°$ einen braunroten Ton annimmt. Die Einw. des NH_3-Gases auf Rb beginnt bei $-3°$. Das Rubidiumammonium, $RbNH_3$, ist in fl. NH_3 gleichfalls ll.; die Lsg. hinterläfst ein mattweifses, silberähnliches, aus kleinen, sehr schönen Prismen bestehendes Metall. (Cr. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1177 bis 1179. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Rubidium- und Cäsiumhydrürs.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 444—48. 20/5. — C. **1903**. I. 863). DÜSTERB.

André Brochet und **Georges Ranson**, *Elektrolyse der Sulfide der alkalischen Erden.* Die Verss. wurden mit Bariumsulfid bei 60—65° ausgeführt. Ähnlich wie im Falle von Na_2S (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1134; C. **1903**. I. 1392) entstehen in verd. Lsg. S, Sulfit, Hyposulfit und Sulfat. In konz. Lsg. scheiden sich S, Baryt und H ab; durch Auflösung des S entstehen Polysulfide und durch Reduktion dieser H_2S, der seinerseits das ursprüngliche Sulfid zurückbildet. Die Vorgänge lassen sich durch das Schema wiedergeben:

$$Ba(OH)(SH) + H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 + H_2 + S.$$

Eine Cu-Anode wird aufgelöst; das Gleiche gilt für Fe und Ni, wenn NaCl zugegen ist. Eine Änderung der kathodischen Stromd. ist ohne Einfluſs. Der abgeschiedene Baryt wirkt nicht auf die Polysulfide ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1195—97. [18/5.*].) MITTASCH.

André Brochet und **Georges Ranson**, *Elektrolyse von Bariumsulfid mit Diaphragma.* Bei Zwischenschaltung einer porösen Wand ist die primäre Rk. in konz. Lsg. die gleiche wie ohne Diaphragma (S und Polysulfide an der Anode, Baryt und H an der Kathode). Bemerkenswerterweise jedoch schlägt sich meist der gröſsere Teil des Baryts im Anodenraume nieder, wohin er nicht durch einfache Diffusion gelangt sein kann. Bei einem Vers., wo als Kathode ein Eisentrog, als Anode eine Eisenplatte diente, wurde der Anodenraum mit BaS, der Kathodenraum mit Barytw. gefüllt; die Stromstärke betrug ca. 90 Amp., die Klemmspannung 2 Volt, die Temperatur 65°. Der Kathodenraum ergab 8,15% der theoretischen Stromausbeute an Baryt, der Anodenraum 75%. Der Fehlbetrag von ca. 12% ist auf den in den Poren des Diaphragmas befindlichen und den gel. Baryt zurückzuführen. Besondere Angaben werden über den Einfluſs der Stromd. gemacht. Zugabe von $BaCl_2$ oder Alkalichlorid in einen oder den anderen Teil ist ohne Einfluſs; die kathodische Fl. kann durch $BaCl_2$ oder $Ba(OH)_2$ statt durch BaS gebildet werden; im ersteren Falle ist aber Fe als Anode unanwendbar. Die Trennung des Baryts von den ll. Polysulfiden ist (im Gegensatz zu dem weniger l. einfachen Sulfid) leicht auszuführen. Die Elektrolyse von BaS bildet eine einfache Darstellungsweise von Baryt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1258—60. [25/2*.].) MITTASCH.

W. R. Lang und **C. M. Carson**, *Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Chromchlorid.* Wenn flüssiges NH_3 auf violettes Chromchlorid einwirkt, so wird ein lachsfarbiges Pulver gebildet, aus welchem sich durch W. zwei verschiedene, im Vakuum leicht kristallisierende Verbb. ausziehen lassen; die Zus. derselben entspricht den Formeln $Cr_2Cl_6 \cdot 12NH_3 \cdot 2H_2O$ und $Cr_2Cl_6 \cdot 10NH_3$. Erstgenannte Substanz ist gelb, die zweite hat die Farbe des Co-Nitrats. Bei 15° liefert das lachsfarbige Pulver sowohl die gelben, wie auch die roten Kristalle; erhitzt man es aber auf 110°, so erhält man nur die rote Substanz. Bei 180° werden die Verbb. vollständig zers. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 147. 29/5. [20/5.*].) HENLE.

W. Roberts-Austen, *Kristallisation von Eisen.* Beim Schweiſsen von Eisen nach der Thermitmethode (mittels der durch die Verbrennung von Aluminium mit Eisenoxyd erzeugten Wärme) wachsen die Kristallkörner ununterbrochen quer durch die Grenzebene), so daſs letztere nicht mehr sichtbar wird. (Proc. Roy. Inst. **16**. 505; Z. Kristall. **37**. 300. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

W. R. Dunstan, *Die beim Rosten des Eisens sich abspielenden chemischen Reaktionen.* Während sowohl flüssiges Wasser wie auch Sauerstoff für die B. des Rostes unumgänglich nötig sind, ist die Ggw. von CO_2 nicht erforderlich, wohl

aber wirkt sie beschleunigend auf die B. des Rostes ein. Durch Berührung mit trockenen Gasen (O, CO_2, O + CO_2) wird Eisen nicht angegriffen, auch Wasserdampf in Verb. mit den genannten Gasen ist ohne Einw., solange die Temperatur konstant bleibt u. keine Gelegenheit zur Entstehung von flüssigem W. gegeben ist. In Berührung mit H, CO_2 oder N, die sorgfältig von O befreit sind, rostet Eisen auch bei Ggw. von W. nicht. Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, Borax, Na_2HPO_4, $Ca(OH)_2$, NH_3, $K_2Cr_2O_7$, $K_4Fe(CN)_6$, CrO_3, $NaNO_2$ und K_2CO_3 verhindern in höherem oder geringerem Maſse die B. des Rostes; NaCl, $KClO_3$, $FeSO_4$, $K_3Fe(CN)_6$, KNO_3 und Na_2SO_4 hindern das Rosten nicht. Die Reagenzien, welche der B. des Rostes hinderlich sind, sind gerade diejenigen, in deren Ggw. eine Zers. von H_2O_2 stattfindet, und die demnach einer B. von H_2O_2 entgegenwirken; es kann deshalb kaum zweifelhaft sein, daſs dem H_2O_2 eine wichtige Rolle bei dem chemischen Prozeſs des Rostens zukommt. Bei direkter Einw. von H_2O_2 auf metallisches Fe wird sehr rasch ein rotes basisches Ferrihydroxyd gebildet, welches mit gewöhnlichem Rost identisch ist; ferner zeigte es sich, daſs im allgemeinen solche Metalle, die durch H_2O_2 oxydiert werden (Fe, Zn, Pb), an der Luft rosten, wogegen diejenigen Metalle, die durch H_2O_2 nicht angegriffen werden (Cu, Ag, Ni), sich an der Luft nicht verändern.

Die Analyse verschiedener Proben von Eisenrost ergab, daſs seine Zus. durch die Formel $Fe_2O_2(OH)_2$ ausgedrückt wird; die beim Prozeſs des Rostens auftretenden chemischen Rkk. lassen sich daher durch die folgenden Gleichungen wiedergeben: $Fe + O_2 + H_2O = FeO + H_2O_2$; $2FeO + H_2O_2 = Fe_2O_2(OH)_2$. — Der Einfluſs verschiedener anderer Rkk. auf den Prozeſs des Rostens kann, wie folgt, zusammengefaſst werden: 1. Die direkte Zers. des W. durch metallisches Fe unter Freiwerden von H kann nur bei relativ hoher Temperatur stattfinden und wird durch Ggw. von Alkalisalzen, wie z. B. Na-Carbonat, nicht beeinfluſst. — 2. Die Einw. wss. CO_2 auf Fe in Abwesenheit von O besteht im Freiwerden von H u. der B. von Ferrocarbonat oder -dicarbonat. Ist O zugegen, so wird das Ferrosalz oxydiert, und der resultierende Rost enthält wechselnde Mengen Carbonat. — 3. Elektrolytische Wirkungen finden statt, wenn das Fe unrein oder ein anderes Metall zugegen ist. Das elektropositive Metall erleidet Oxydation, u. es entwickelt sich H. Durch die Ggw. von Na-Carbonat wird diese Einw. nicht beeinträchtigt. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 150—52. 29/5.) HENLE.

Georges Viard, *Über eine Darstellung von kristallisiertem Zink- und Kadmiumsulfid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 454—55. 20/5. — C. **1903**. I. 1074.) DÜSTERB.

William Crookes, *Gewisse Eigenschaften der Emanationen des Radiums.* Die wesentlichen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Strahlungsarten werden zusammengestellt. Das von Ra-Nitrat auf einem ZnS-Schirm verursachte Flimmern (vgl. Chem. News **87**. 157; C. **1903**. I. 1075) rührt wahrscheinlich vom Bombardement durch positiv geladene Teilchen her und läſst sich leicht mittels eines besonderen Instrumentes beobachten, für welches Vf. den Namen „Spinthariskop“ vorschlägt. Dasselbe besteht aus einem Messingrohr, das an dem einen Ende mit dem Schirm aus einem Stück Ra-Salz (in 1 mm Entfernung), am anderen Ende mit einem Okular versehen ist. (Chem. News **87**. 241. 22/5.) MITTASCH.

A. Seyewetz u. **P. Trawitz**, *Über die Darstellung des ammoniakalischen Bleisuperchlorids.* Vff. haben das Verf. von NIKOLJUKIN zur Darst. von Bleisuperchloridchlorammonium, $PbCl_4.2NH_4Cl$ (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1885**. 207) dadurch vereinfacht, daſs sie pastenförmiges Bleisuperoxyd in kleinen Portionen unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 0° in überschüssiger konz. Salzsäure

lösten, die stark gelb gefärbte Lsg. von einer Spur $PbCl_2$ abgossen und mit der berechneten Menge NH_4Cl, gel. in der zehnfachen Menge W., versetzten. Ausbeute 70%. Über den weiteren Teil der Abhandlung ist bereits aus den C. r. d. l'Acad. des sciences (C. **1903**. I. 916) berichtet worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 455—59. 20/5. Lyon. École de chimie industr.) DÜSTERBEHN.

F. Louis Perrot, *Thermische Leitfähigkeit von kristallisiertem Wismut.* Die Wärmeleitfähigkeit ist, wie Vf. an mehreren Prismen von Bi festgestellt hat, senkrecht zur kristallographischen Achse am größten, parallel zur Achse am geringsten. Der Mittelwert des Verhältnisses beider Größen beträgt 1,342. Zu den hinsichtlich der D. und der Thermoelektrizität beobachteten Unterschieden der einzelnen Prismen kommen analoge Differenzen im Verhältnis beider Leitfähigkeiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1246—48. [25/5.*].) MITTASCH.

G. Levi und **E. Spelta**, *Über die Phosphormolybdänsäure.* Bei sorgfältig dargestellten, bezw. gereinigten 3 verschiedenen Proben führte die Analyse zu der einfachsten Formel $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 29H_2O$, identisch mit der von FINKENER sowie von GIBBS angenommenen. Von den kryoskopischen, bezw. ebullioskopischen Bestimmungen ergaben nur die in W., bezw. A. einigermaßen verwertbare Ergebnisse. Aus den elektrischen Leitfähigkeitsmessungen und der Geschwindigkeit der Katalyse des Methylacetats, aus dem Verhalten gegen Basen und Indikatoren, aus der elektrischen Leitfähigkeit während der Neutralisation folgern Vff., daß die Bindung zwischen Phosphorsäure und Molybdänsäure sehr unstabil ist und von Alkalien, vielleicht schon zum Teil von W. selbst, gel. werden kann. Ohne die Annahme einer Spaltung in alkal. Lsg. ist die Existenz von 27 substituierbaren H-Atomen kaum zu erklären, für diese Annahme spricht auch, daß Lsgg. von Phosphormolybdänsäure mit NH_3 zunächst eine Fällung von Phosphormolybdat geben, die sich in geringstem Überschuß von Alkali wieder auflöst, daß ferner Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat nur in stark saurer Lsg. gefällt werden kann, und daß das in dieser Weise einmal gefällte Phosphormolybdat sich vollkommen in NH_3 löst. Danach übt NH_3 auf das Ammoniumphosphormolybdat eine dissociierende Wirkung aus, d. h. es spaltet dasselbe in l. Prodd., in Ammoniumphosphat und -molybdat. In dieser Weise wird auch die quantitative Fällung der Phosphorsäure mittels Magnesiamixtur verständlicher. Ein Zusatz von SS., die im Gegensatz zu den Alkalien kondensierend wirken, begünstigt die B. des unl. Prod. Die Verschiedenheit der 27 substituierbaren H-Atome, der 5 starken und der 22 schwächeren, bleibt noch aufzuklären. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Gaz. chim. ital. **33**. I. 207—26. 8/5. 1903. [November 1902.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

J. Koppel und **E. C. Behrendt**, *Verbindungen des vierwertigen Vanadins.* I. Mitteilung: Vanadylsulfate und Vanadylsulfite (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3929—36; C. **1902**. I. 99). Vff. hatten gehofft, durch physikalische Messungen Aufklärung über die Vanadite und Vanadylsalzlsgg. zu erhalten, sind aber durch ihr Studium zu der Einsicht gekommen, daß stets mehrere Verbindungstypen neben einander in Lsg. existieren, wodurch ein Einblick unmöglich wird. Die Reduktion des fünfwertigen zu vierwertigem Vanadin. Geeignet als Reduktionsmittel erwies sich SO_2 in mäßig verd. wss. Lsgg. bei höherer Temperatur. In konz. H_2SO_4 wurde Reduktion nicht erzielt, sondern es zeigte sich, daß die Rk. $V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3$ umkehrbar ist.

A. Die Sulfate des vierwertigen Vanadins und ihre Mischsalze. 1. Die *Vanadylsulfate.* Die ersten Unterss. rühren von BERZELIUS her, dann haben

sich GERLAND u. CROW gleichfalls mit diesem Gebiet befafst. 2. *Saures Vanadylsulfat.* Es wurde festgestellt, dafs aus Lgg., die mehr als 2 Mol. H_2SO_4 pro Mol. VO_2 enthielten, saures Sulfat, während sonst neutrales Salz entstand. Um die B. von kristallisierten Prodd. zu erzwingen, wurde durchweg bei höheren Temperaturen gearbeitet und folgende Salze gewonnen:

$$(VO)_2H_2\cdot(SO_4)_3 + 5H_2O = 2VOSO_4\cdot H_2SO_4 + 5H_2O$$

(zuerst von CROW dargestellt), hellblaue Tafeln, ll. in W.;

$$(VO)_2H_2\cdot(SO_4)_3 + 3H_2O = 2VOSO_4\cdot H_2SO_4 + 3H_2O \text{ (nach GERLAND)};$$
$$(VO)_2H_2\cdot(SO_4)_3 + 2H_2O = 2VOSO_4\cdot H_2SO_4 + 2H_2O \text{ (nach GERLAND)}.$$

Neu dargestellt wurden: $(VO)_2H_2\cdot(SO_4)_3\cdot 0{,}5H_2O = 2VOSO_4\cdot H_2SO_4 + 0{,}5H_2O$ ein Semihydrat, bei 175° sandige, grünblaue Tafeln, langsam in W. l.; $(VO_2)_2\cdot(SO_4)_3$, wasserfreies Salz bei 190°, mkr., quadratische Tafeln, swl. in W. 3. *Neutrales Vanadylsulfat.* BERZELIUS hat durch Behandlung sauren Salzes mit A. neutrales Vanadylsulfatdihydrat gewonnen. CROW erkannte und benutzte diese Wirkung des A., u. GERLAND erhitzte saure Salze in H_2SO_4 auf den „Siedepunkt" der H_2SO_4 (260°), wodurch ebenfalls wasserfreies, neutrales Salz zur Abscheidung gelangte. Unter Einw. von W. zerfallen saure Sulfate in Neutralsalz und H_2SO_4, und neutrales Salz geht durch H_2SO_4 in das saure über nach der Gleichung:

$$2(VOSO_4\cdot xH_2O) + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2VOSO_4\cdot H_2SO_4 + 2xH_2O.$$

Wieder aufgefunden wurden Hydrate des $VOSO_4$ mit 6,5, 5, 3,5, 2 u. 1 Mol. und ohne W. Neu isoliert wurde ein Salz mit 3 Mol. W. bei 90°, ein hellblaues, in mkr. Tafeln kristalliserendes mit 2,5 Mol. W. bei 100°.

II. Die *Mischsalze des Vanadylsulfats.* 1. Frühere Unterss. haben überraschenderweise keinen Erfolg gehabt. 2. *Mischsalze vom Typus* $R_2SO_4\cdot 2VOSO_4 + H_2O$. Zu ihrer Darst. wurde Alkalimetavanadat in überschüssiger H_2SO_4 gelöst und die Lg. mit SO_2 reduziert. Nach Zusatz mehrerer Mol. Alkalisulfat liefs man erst auf dem Wasserbade u. dann bei höherer Temperatur die Fl. verdampfen. *Ammoniumsulfatdivanadylsulfat,* $(NH_4)_2SO_4\cdot 2VO\cdot SO_4\cdot H_2O$, hellblaue, mkr. Tafeln, langsam in W. l. Bei 175° verliert es alles W. unter B. von $(NH_4)_2\cdot SO_4\cdot 2VOSO_4$. *Natriumsulfatdivanadylsulfat,* $Na_2SO_4\cdot 2VOSO_4 + 2{,}5H_2O$, mkr., hellblaue Tafeln, die bei 175° ihr W. abgeben. *Kaliumsulfatdivanadylsulfat,* $K_2SO_4\cdot 2VOSO_4$, ähnelt dem NH_4-Salz, ll. in W. 3. *Mischsalze vom Typus* $R_2SO_4\cdot VOSO_4\cdot xH_2O$. Der einzige bisher gangbare Weg zu ihrer Darst. besteht darin, dafs man A. auf konz. wss. Lgg. des vorigen Typus einwirken läfst. *Ammoniumvanadylsulfat,* $(NH_4)_2\cdot SO_4\cdot VOSO_4\cdot 3{,}5H_2O$, mkr., dunkelblaue Nadeln, die bei 175° sich in wasserfreies Salz verwandeln. *Natriumvanadylsulfat,* $Na_2SO_4\cdot VOSO_4\cdot 4H_2O$, mkr., lange Tafeln, dem vorigen sehr ähnlich. *Kaliumvanadylsulfat,* $K_2SO_4\cdot VOSO_4 + 3H_2O$, mkr. Nadeln oder lange Tafeln, verliert wie das Natriumsalz bei 175° sein W.

B. Verbindungen des vierwertigen Vanadins mit schwefliger S. u. mit Alkalisulfiten. I. Mischsalze des Vanadylsulfits mit Alkalisulfiten. 1. *Die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd oder Alkalisulfiten und Alkalivanadaten.* Zwei Reihen von Verbb. dieser Art wurden gewonnen, blaue Sulfite der allgemeinen Zus. $R_2O\cdot 2SO_2\cdot 3VO_2 + xH_2O$ u. die grünen $R_2O\cdot 2SO_2\cdot VO_2 + xH_2O = R_2SO_3\cdot VOSO_3 + xH_2O$. Jene entstehen vorwiegend bei geringer Alkalisulfitkonzentration, diese bei gröfserer. 2. *Alkalivanadylsulfite vom Typus* $R_2O\cdot 2SO_2\cdot 3VO_2 + xH_2O$. *Ammoniumtrivanadylsulfit,* $(NH_4)_2O\cdot 2SO_2\cdot 3VO_2 + H_2O$, dunkelblaues, aus Tafeln bestehendes, in W. l. Pulver. *Kaliumtrivanadylsulfit,* $K_2O\cdot 2SO_2\cdot 3VO_2$, dunkelblaue, mkr. Tafeln von rhombischem Umrifs. *Natriumtrivanadylsulfit,* $Na_2O\cdot 2SO_2\cdot 3VO_2 + 4H_2O$, mm-grofse, tiefblaue Prismen. *Zinktrivanadylsulfit,* $ZnO\cdot 2SO_2\cdot 3VO_2$, rechteckige, dunkelblaue Tafeln. Ein analoges

Magnesiumsalz wurde dargestellt, aber nicht durch Analyse identifiziert. 3. *Alkalivanadylsulfite vom Typus* $R_2O \cdot 2SO_2 \cdot VO_2 + xH_2O = R_2SO_3 \cdot VOSO_3 + xH_2O$ (grüne Salzreihe). *Ammoniumvanadylsulfit*, $(NH_4)_2 \cdot SO_3 \cdot VOSO_3 + 2H_2O$, mkr., rechteckige Tafeln. *Kaliumvanadylsulfit*, $K_2SO_3 \cdot VOSO_3 + 5{,}5H_2O$. *Natriumvanadylsulfit*, $Na_2SO_3 \cdot VOSO_3 + 5H_2O$. II. Vanadylsulfit. Als nach mannigfachen vergeblichen Verss. 1 Mol. NH_4VO_3 mit äquivalenter Menge $Ba(OH)_2$ bis zur Verjagung von NH_3 gekocht und mit SO_2 behandelt wurde, hinterblieb eine Lsg. von Vanadinoxyd mit schwefliger S. Aus dieser scheidet sich beim Eindampfen ein dunkelblaues, mkr. Pulver der Formel $3VO_2 \cdot 2SO_2 \cdot 4{,}5H_2O = H_2O \cdot 2SO_2 \cdot 3VO_2 + 3{,}5H_2O$ ab. (Z. anorg. Ch. **35**. 154—86. 21/5. [24/3.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.) MEUSSER.

J. M. Maclaren, *Beobachtungen über die Wirkung organischer Stoffe auf die Ablagerung von Gold in Gängen.* Folgende Beobachtungen sprechen dafür, dafs die Reduktion des Goldes zuweilen mehr durch organische Stoffe als durch Sulfide bewirkt wird: 1. Die Riffe des Gympfie-Goldfeldes in Queensland sind nur goldführend, wo sie kohlenstoffhaltige Schiefer durchsetzen, obwohl diese nicht reicher an Pyrit sind als sonstige durchsetzte Gesteine. 2. Im Goldfeld zu Croydon (Nord-Queensland) liegen die Riffe in metamorphem graphitführenden Granit und werden von graphitreichem Kaolin eingefafst. Sie sind am reichsten, wo reichlicher Graphit, ärmer, wo reichlicher Pyrit vorhanden ist. 3. Zu Ballarat sind die Riffe beim Durchsetzen dunkler kohlenstoff- u. pyrithaltiger Tonschiefer am reichsten. (Brit. Assoc. Rep. **1901**. 652; Z. Kristall. **37**. 297. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Einar Biilmann und **A. C. Andersen**, *Über einige Platinverbindungen.* Das Kaliumplatinbromür ist von THOMSEN (J. pr. Chem. [2] **15**. 295) aus dem Chlorür und KBr in konz. wss. Lsg. erhalten, jedoch nicht analysiert worden; da diese Methode leicht ein chlorhaltiges Prod. ergibt, haben die Vff. das Kaliumplatinbromid nach VÈZES' Verf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 875; C. **99**. I. 18) mit K-Oxalat reduziert. — Das *Wasserstoffplatinbromid*, $H_2PtBr_6 + 9H_2O$, hat HALBERSTADT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2962) durch Erhitzen von Pt mit HBr + Br auf 180° bereitet; die gleiche S. erhält man leichter durch 10stdg. Erwärmen von 24,2 g Platinschwamm mit 30 ccm Brom und 80 g 48%ig. HBr, welche mit dem gleichen Vol. W. verdünnt ist. — Aus einer konz. wss. Lsg. der S. fällt KBr das K-Salz, K_2PtBr_6, als scharlachroten kristallinischen Nd. — Zur Umwandlung in *Kaliumplatinbromür*, K_2PtBr_4, wurden 115,5 g Bromid mit 4 Tln. W. und 28,3 g K-Oxalat erwärmt; da bei dieser Rk. 36,5 g KBr entstehen, welche bei 0° in ca. 73 g W. l. sind, wurde die Fl. nur bis zum Gesamtgewicht 218 g (entsprechend ca. 90 g W.) eingeengt, das Filtrat mit Brom oxydiert, die so gewonnenen 53,5 g K-Platinbromid mit K-Oxalat reduziert und das Filtrat vom auskristallisierten Bromür nochmals in gleicher Weise behandelt. Die Gesamtausbeute an Kaliumplatinbromür erreichte so 82% der Theorie. Dicke, schwarze, rhombische Kristalle, die gleich dem ebenfalls rhombisch kristallisierenden K- und NH_4-Zinnchlorür und -Zinnbromür 2 Mol. W. erhalten, nach RÖGGILD jedoch mit diesen Salzen nicht isomorph sind. Das Kristallwasser wird von dem Bromür leicht abgegeben, in feuchter Luft aber ebenso rasch wieder aufgenommen; längere Einw. von h. W. zers. das Salz. — Das intensiv grüne, swl. *Platodiamminplatobromid*, $Pt(NH_3)_4PtBr_4$, wurde aus K-Platinbromür u. Platodiamminnitrat in wss. Lsg. erhalten. — Das dem Chlorderivat (BIILMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2196; C. **1900**. II. 424) entsprechende *Kaliumplatosemiallylalkoholbromid*, $Br(C_3H_5 \cdot OH)PtBr : BrK$, wurde aus K-Platinbromür und Allylalkohol in braunroten, ll., prismatischen Kristallen gewonnen. Da das Salz jedoch von beigemengtem KBr nicht zu befreien war, wurde es mittels Platodiamminchlorid in

das *Platodiammin-platosemiallylalkoholbromid*, $Pt[NH_3 \cdot NH_2 \cdot Br : Br \cdot Pt(CH_2 \cdot OH) \cdot Br]_2$, umgewandelt. Rötlichgelbes Kristallpulver; wird von sd. W. unter Abscheidung von Pt zers. — **Das *Ammoniumplatinchlorür*** kann analog wie das K-Salz durch Reduktion des **Chlorids mit NH_4-Oxalat** bereitet werden, gleichzeitig entsteht aber ein schwerer l. **gelbes Prod.**, das sich als platinhaltiges *s-Platosamminchlorid*, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, erwies. — **Zur Darst. dieses** Salzes (PEYRONE's Chlorid) erhitzt man am einfachsten 101 g **Platinsalmiak mit** 33,4 g NH_4-Oxalat u. W., vermischt das auf 425 ccm verd. Filtrat mit 212 ccm 5fach norm. NH_3, filtriert nach 48stdg. Stehen bei 0° ab und kristallisiert **aus sd. 4%ig.** HCl um. Ausbeute: 75% der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1565—71. 23/5. [5/5.] Kopenhagen. Lab. der polytechn. Lehranstalt.) STELZNER.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Beobachtungen über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen in Beziehung zu ihren Molekulargewichten und Molekularformeln.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 211—47. 30/5. — C. **1902**. II. 1403.) HENLE.

E. Billows, *Über Kristallform und optische Eigenschaften einer neuen, dem Hypnal analogen organischen Substanz*, $C_{15}H_{10}N_2Cl_2O_2$ (CALDERATO Darsteller [Atti R. Ist. Ven. d. Sc]). Triklin- holoedrisch, 1,1109 : 1 : 0,47815, bc = 87° 15′, ac = 120° 40′, ab = 127° 56′. Farblose Prismen oder Tafeln. Nach {100} spaltbar. Negative Doppelbrechung. (Riv. di Min. e Crist. **26**. 91—95; Z. Kristall **37**. 400—1, Ref. TACCONI.) ETZOLD.

E. Billows, *Kristallographische Untersuchung des Hypnals (Chloralantipyrin)*, $C_{13}H_{13}N_2Cl_3O_2$ (CALDERATO Darsteller) F. 67—68°. Aus W. rhombisch holoedrisch, 1,73384 : 1 : 4,82915. Farblose Doppelpyramiden mit Spaltbarkeit nach {001} und negativer Doppelbrechung. (Riv. di Min. e Crist. **27**. 9—13; Z. Kristall. **37**. 401. Ref. TACCONI.) ETZOLD.

F. M. Jaeger, *Kristallographisch-optische Studien an den binären Komplexen, welche im chemischen Gleichgewichtssysteme: Silbernitrat, Bernsteinsäurenitril und Wasser existensfähig sind.* MIDDELBERG (Inaug.-Dissert. Leiden 1902) fand, daſs folgende binäre Komplexe existieren können:

$$AgNO_3 + C_2H_4(CN)_2 = S_1, \quad 2AgNO_3 + C_2H_4(CN)_2 = S_2 \text{ und}$$
$$4AgNO_3 + C_2H_4(CN)_2 = S_4.$$

Die geometrischen vom Vf. ermittelten Resultate zeigen einen innigen Zusammenhang der drei Substanzen mit ihren Komponenten. Bei steigendem Nitrilzusatz verkleinert sich das Achsenverhältnis a : b, während b : c (unter Verdoppelung von c bei S_1 u. beim Silbernitrat) erst bis zu S_2 sinkt, um dann fast proportional dem Silbernitratzusatz vergröſsert zu werden. Ohne alle Änderung der Achsen zeigt sich das charakteristische Verhalten der c-Achse deutlich, wenn man die topischen Achsenschnitte berechnet, u. es ist bezeichnend, daſs diese Achse der Richtung der optischen Normalen oder der mittleren Wellengeschwindigkeit des Lichtes entspricht. Vf. glaubt, daſs das Studium vollständiger Reihen von Molekularverbb. sich als sehr fruchtbar und aufklärend für die Erkenntnis des inneren Kristallaufbaues erweisen wird. (Z. Kristall. **37**. 341—57.) ETZOLD.

Henri Becquerel, *Leitfähigkeit und rückständige Ionisation von festem Paraffin unter dem Einfluſs der Radiumstrahlung.* Paraffin, das einen Cu- und einen Al-Cylinder voneinander trennt, wird leitend, wenn in den inneren Al-Cylinder eine

kleine Menge Ra-Salz gebracht wird. Nach Wegnahme des radioaktiven Körpers, dessen Strahlen Glas, Al, Paraffin und Cu durchdringen und noch die äufsere Luft ionisieren, sinkt die Leitfähigkeit des Paraffins sehr rasch, behält aber etwa $^1/_2$ Stde. einen merklichen Wert. Die Wirkung macht sich bei langer Strahlungsdauer in erhöhtem Mafse geltend; die seit dem Erstarren des Paraffins verflossene Zeit ist ohne Einfluſs. Die Beobachtungen führen zu dem Schluſs, daſs die Ra-Strahlen auf feste Dielektrika in gleicher Weise wirken wie auf Fll. und Gase. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1173—76. [18/5.*].) MITTASCH.

Louis Henry, *Über Äthylenchlornitrit*, $CH_2Cl \cdot CH_2ONO$. (Rec. trav. chim. Pays.-Bas **22**. 248—54. 30/5. — C. **1903**. I. 436.) HENLE.

Louis Henry, *Beobachtungen über die Einwirkung der Alkohole auf die Ester*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 166—208. 30/5. — C. **1902**. II. 928.) HENLE.

J. Mauthner und **W. Suida**, *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins*. V. Abhandlung. *Über die Oxydation des Cholesterins*. In einer früheren Abhandlung (Monatshefte f. Chemie **17**. 579; C. **96**. II. 895) berichteten die Vff. über die aus Cholesterin bei Einw. von CrO_3 in Eg. entstehenden nichtsauren Oxydationsprodd.; in der vorliegenden Veröffentlichung werden die Reaktionsprodd. saurer Natur beschrieben, die durch energischere Oxydation des Cholesterins mit HNO_3 u. mit $KMnO_4$ zu gewinnen sind.

Beim Erhitzen von *Cholesterin* mit Salpetersäure resultieren unter anderem zwei amorphe, in W. ll., vierbasische SS., deren Ca-Salze die gemeinsame Eigenschaft zeigen, in der Hitze aus ihrer wss. Lsg. auszufallen und sich beim Erkalten wieder zu lösen, und deren Zus. den Formeln $C_{12}H_{16}O_8$ und $C_{13}H_{18}O_8$ entspricht; daneben entstehen andere, amorphe SS., deren Ca-Salze durch Aufkochen nicht gefällt werden, sowie erhebliche Mengen Oxalsäure. Die *Säure* $C_{12}H_{16}O_8$ ist eine lackartige, leicht zerreibliche M., deren wss. Lsg. mit $FeCl_3$ keine Fällung liefert; ihr Ca-Salz, $Ca_2C_{12}H_{12}O_8$, kristallisiert mit 8 Mol. H_2O, wovon 6 Mol. bei 100°, 2 Mol. aber erst bei 200° entweichen; das Cu-Salz zeigt, bei 100° getrocknet, die Zus. $Cu_2C_{12}H_{12}O_8 + H_2O$; das Pb-Salz, gleichfalls nach dem Trocknen bei 100°, die Zus. $Pb_2C_{12}H_{12}O_8$. Beim Kochen mit $KMnO_4$ (4 Atome O auf 1 Mol. der S.) wird die S. teilweise unter B. von Oxalsäure zerstört, teilweise unverändert wiedergewonnen; bei trocknem Erhitzen auf 160—166° zersetzt sie sich im Sinne der Gleichung $2C_{12}H_{16}O_8 = H_2O + C_{24}H_{30}O_{15}$ u. liefert eine anscheinend auch unter den direkten Oxydationsprodd. des Cholesterins auftretende *Säure* $C_{24}H_{30}O_{15}$. Das Ca-Salz dieser letzteren wird aus wss. Lsg. durch A. gefällt und hat nach dem Trocknen bei 100° die Zus. $Ca_3C_{24}H_{24}O_{15} + 2H_2O$; das Ag-Salz entspricht vakuumtrocken der Formel $Ag_6C_{24}H_{24}O_{15}$. — Das Ca-Salz der *Säure* $C_{13}H_{18}O_8$, $Ca_2C_{13}H_{14}O_8$, kristallisiert gleichfalls mit 8 Mol. H_2O und verliert hiervon 6 Mol. bei 100°, den Rest bei 200°. — Aus den Oxydationsprodd. des Cholesterins, die kein in der Hitze fällbares Ca-Salz lieferten, konnte ein *Cu-Salz* isoliert werden, dessen Zus. nach dem Trocknen bei 130° der Formel $Cu_2C_{13}H_{16}O_9$ entsprach; in das entsprechende Na-Salz verwandelt und mit $KMnO_4$ (12 Atome O auf 1 Mol.) oxydiert, lieferte es die obengenannte S. $C_{13}H_{18}O_8$. — Durch Behandlung der gesamten in W. l. SS., wie sie aus Cholesterin beim Erhitzen mit HNO_3 resultierten, mit NH_3, Fällen mit $AgNO_3$ u. Umkristallisieren aus NH_4NO_3-haltigem W. wurde endlich noch ein *Ag-Salz* von der Zus. $Ag_2C_{13}H_{16}O_8$ gewonnen und durch Fällen der ammoniakal. Lsg. mit Cu-Acetat und Essigsäure ein *Cu-Salz*, das bei 100° getrocknet die Zus. $Cu_2C_{13}H_{14}O_8 + 2H_2O$ aufwies.

Bei der Oxydation des Cholesterins mit kalter Kaliumpermanganatlsg.

resultierte vorwiegend die schon beschriebene S. $C_{13}H_{16}O_8$. — Die Oxydation mit heifser Permanganatlsg. (36 Atome O auf 1 Mol.) ergibt als Hauptprod. eine *Säure* $C_{14}H_{20}O_9$, die als Oxysäure zu betrachten ist, und deren Salze sich den vorstehend beschriebenen ganz ähnlich verhalten; daneben entstehen wieder Oxalsäure, die S. $C_{13}H_{18}O_8$ u. die Anhydrosäure $C_{24}H_{30}O_{15}$. Das Ca-Salz der S. $C_{14}H_{20}O_9$ wird aus wss. Lsg. durch Erhitzen gefällt, es hat die Zus. $Ca_2C_{14}H_{16}O_9 + 8H_2O$ u. verliert wiederum 6 Mol. H_2O bei 100°, die beiden übrigen bei 200°; das Pb-Salz entspricht nach dem Trocknen bei 100° der Formel $Pb_2C_{14}H_{16}O_9 + H_2O$. — Unterwirft man Cholesterin der Oxydation zunächst mit $KMnO_4$ u. sodann mit HNO_3, so erhält man ein Gemisch aller drei SS.: $C_{12}H_{16}O_8$, $C_{13}H_{18}O_8$ und $C_{14}H_{20}O_9$.

Die bei der Oxydation des Cholesterins auftretenden wasserl. SS. haben alle das Gemeinsame, dafs sie als Carboxylderivate von KW-stoffen der Formel C_nH_{2n} betrachtet werden müssen; es steht dies in Übereinstimmung mit der schon früher (Monatshefte f. Chemie **15**. 85; C. **94**. I. 911) geäufserten Annahme, dafs in den Cholesterinkörpern Abkömmlinge von KW-stoffen mit komplizierten, gesättigten, cyklischen Kernen vorliegen. (Monatshefte f. Chemie **24**. 175—94. 18/5. [5/2.*].)

HENLE.

Hugo Schrötter, *Über das Cholesterin.* I. Mitteilung. Um einen tieferen Einblick in die Konstitution des Cholesterins zu gewinnen, als es auf Grund des bisher über diesen Körper vorliegenden Untersuchungsmaterials möglich ist, hat Vf. das Cholesterin der Behandlung mit überschüssigem Brom unterworfen; falls dem Cholesterin wirklich, wie verschiedene Autoren, insbesondere MAUTHNER und SUIDA (Monatshefte f. Chemie **15**. 113; C. **94**. I. 911), annehmen, eine terpenartige Struktur zu Grunde liegt, so war zu erwarten, dafs es gelingen werde, hierdurch zu Derivaten fettaromatischer Verbb. zu gelangen. Läfst man zu 25 g *Cholesterin* allmählich 200 g Br zutropfen, so entstehen im wesentlichen zwei Bromide, die sich durch fraktioniertes Fällen aus äth. Lsg. mit A. und wieder aus alkoh. Lsg. mit W. trennen lassen, und deren Zus. den Formeln $C_{27}H_{23}OBr_5$ und $C_{27}H_{26}OBr_6$ entspricht; die Prodd. sind also Derivate einer von dem Cholesterin, $C_{27}H_{44}O$, durch einen Mindergehalt von 12 H-Atomen ausgezeichneten Verb. $C_{27}H_{32}O$ und sollen deshalb *Nonobromdehydrocholesterin* und *Hexabromdehydrocholesterin* genannt werden. Ersteres ist ein mikrokristallinisches braunes Pulver vom F. ca. 145°, ll. in Chlf., unl. in A.; auch das Hexabromderivat konnte noch nicht in kristallisiertem Zustand, sondern nur als mikrokristallinisches, in A. l. und aus dieser Lsg. durch W. fällbares Pulver vom F. ca. 112° erhalten werden. — Die Reduktion der Bromprodd. zu bromfreien Verbb. gelang nicht; doch wurde aus dem Nonobromid durch Kochen mit Fe-Pulver und Eg. ein *Dibromdehydrocholesterin*, $C_{27}H_{30}OBr_2$, gewonnen; letzteres sintert bei 58°, um bei 62—64° zu schm., und liefert beim Erwärmen mit HNO_3 eine *Säure* von der Zus. $C_{27}H_{21}O_6Br_3(NO_2)_3$, gelbe, aus alkoh. Lsg. durch PAe. fällbare Flocken; Zersetzungspunkt ca. 198°, ll. in A., Ä., unl. in W., ll. in Sodalsg. (Monatshefte f. Chemie **24**. 220—28. 18/5. [19/3.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

HENLE.

R. H. Pickard und **J. Yates**, *Cholesterin. Vorläufige Mitteilung.* Mit Rücksicht auf die kürzlich erschienene Habilitationsschrift von WINDAUS (C. **1903**. I. 814) sei festgestellt, dafs die Vff. schon seit über 2 Jahren mit der Erforschung des aus Gallensteinen erhaltenen Cholesterins beschäftigt und auf Grund ihrer bisher gewonnenen Resultate zu der Ansicht gekommen sind, dafs Cholesterin aus einem sehr beständigen, komplexen Kern besteht, der mit einer normalen Kette von etwa 19 C-Atomen verbunden ist. Bei der Oxydation entsteht aufser anderen Prodd. Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 147—48. 29/5. [20/5.*].)

HENLE.

Louis Henry, *Über die Propylenmonochlorhydrine.* (Kurzes Ref. nach Bull. Acad. roy. Belgique s. C. **1902**. II. 1093.) *2-Chlor-n-propylacetat*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, sd. nicht bei 158—159°, wie l. c. angegeben, sondern bei 152—153°; seine Darstellung aus 1,2-Propylenglykolmonacetat, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, geschieht zweckmäfsiger als durch Thionylchlorid einfach mit Hilfe von gasförmiger HCl. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 209—10. 30/5.) HENLE.

A. Sachs und **N. Levitaky**, *Untersuchungen über phosphorige Säure und einige ihrer Derivate.* **A. Sachs**, *Die Esterifikation der phosphorigen Säure.* Die S., welche aus PCl_3 dargestellt wurde, löst sich in niederen AA. gut und läfst sich in dieser Lsg. mittels NaOH titrieren. Die Esterifikation verläuft derart, dafs sich bald ein Maximum bildet, welches von der Konzentration und dem angewandten A. abhängt, wonach die Menge der freien S. wiederum zunimmt. Nach THORPE und NORTON (J. Chem. Soc. London **1890**. 634) bildet sich der Di-Ester. Die noch weiter zu verfolgende Erklärung scheint auf B. von Ä. zu beruhen:

$$P(OH)(OC_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2O + PO(OH) \text{ oder}$$
$$P(OH)(OC_2H_5)_2 + 2C_2H_5OH = 2(C_2H_5)_2O + P(OH)_3.$$

N. Levitaky, *Phosphorigsäurediäthylester.* Der Ester ist nach Ansicht des Vf.'s, im Gegensatz zu ZIMMERMANN und MICHAELIS, ein Derivat der s. phosphorigen S., also $P(OH)(OC_2H_5)_2$, da sie aus dem s. PCl_3 entsteht. Kp. 184—186°. D^0_4. 1,093. In äth. Lsg. mit Na, in wss. Lsg. mit $AgNO_3$ und etwas NH_3 behandelt, entstehen aus dem Ester Salze. Brom gibt, die Gleichwertigkeit der Oxäthylgruppen beweisend, Metaphosphors. Die S. reduziert Sublimat. Die Unters. soll, in Hinsicht darauf, dafs der Ester in Äthylphosphinsäureester mittels Na und Alkyljodid übergeht, fortgesetzt werden.

Beide Arbeiten sind auf Veranlassung N. MENSCHUTKIN's gemacht worden. (Journ. russ. phys.-chem Ges. **35**. 211—18. 12/5. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

V. Grignard, *Einwirkung des Äthyloxalylchlorids auf die gemischten Organomagnesiumverbindungen.* Trägt man die Organomagnesiumverb. in das Äthyloxalylchlorid ein, so entsteht neben einer geringen Menge des erwarteten disubstituierten Glykolsäureesters als Hauptprod. ein Äthyloxalsäureester dieses Glykolsäureesters:

$$\text{I. } C_2H_5OOC \cdot COCl + 2CH_3MgJ = C_2H_5OOC \cdot C(CH_3)_2OMgJ + MgJCl,$$
$$\text{II. } C_2H_5OOC \cdot C(CH_3)_2OMgJ + ClOC \cdot COOC_2H_5 = MgJCl + C_2H_5OOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot OC \cdot COOC_2H_5.$$

Verb. $C_2H_5OOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot OC \cdot COOC_2H_5$, bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp_{750}. 246—248°, Kp_{13}. 128—129°. *Verb.* $C_2H_5OOC \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot OC \cdot COOC_2H_5$, Kp_{13}. 143—144°. Beide Verbb. werden bereits durch sd. verd. Sodalsg. oder durch Erhitzen mit W. im Rohr auf 125° verseift. — Wird das Äthyloxalylchlorid (1 Mol.) umgekehrt der Organomagnesiumverb. (2 Mol.) unter Eiskühlung zugesetzt, so tritt die Nebenrk. II. nicht ein, und man erhält ausschliefslich die *s. disubstituierten Glykolsäuren* in einer Ausbeute von 35—40%. Dargestellt wurden auf diese Weise Dimethyl-, Diäthyl-, Diisoamyl-, Diphenyl- und *Di-p-tolylglykolsäure.* Letztere, $(C_7H_7)_2C(OH) \cdot COOH$, krystallisiert aus W. in Nadeln, F. 131—132°, l. in allen neutralen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1200—1. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

W. R. Lang und **E. H. Jolliffe**, *Notiz über die Einwirkung von Methylamin auf Chromchlorid.* Wenn Methylamin auf violettes Chromchlorid einwirkt, so entsteht ein blafsrosa gefärbtes, in W. sll. Pulver, das aus W. nur schwierig umkristallisiert werden kann, da es aufserordentlich rasch Chromhydroxyd ausscheidet.

Die Zus. der Kristalle entspricht der Formel $Cr_2Cl_6 \cdot 10CH_3NH_2$. Beim Erhitzen auf 100° liefert die rosafarbige Verb. eine Substanz, die 8 Mol. NH_3 enthält; vollständige Zers. in Chromoxyd tritt bei 120° ein. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 147. 29/5. [20/5.*].) HENLE.

W. R. Lang, *Notiz über die Bildung von Di- und Hexamethylammoniumkadmiumchloriden.* (J. Chem. Soc. London **83**. 724—25. Juni. Chemical Laboratory. Univ. of Toronto. — C. **1903**. I. 1216.) HENLE.

Louis Henry, *Untersuchungen über Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom. XIV. Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 255—62. 30/5. — C. **1903**. I. 439.) HENLE.

J. Beaume, *Über das Pinakon aus Methylisopropylketon.* Methylisopropylketon, welcher aus Zinkmethyl und Isobuttersäurechlorid dargestellt wurde, wird in Bzl. gelöst und, nach dem Zufügen von W., mittels Na reduziert. Neben Methylisopropylcarbinol wurde eine Fraktion 220—227° isoliert, welche bei Eiskühlung fast vollständig zu dem bei 22° schm. *Methyl-2,3,4,5-hexandiol-3,4*, $C_{10}H_{22}O_2$, erstarrt. $D^{22}{}_{0}$. 0,9455. Tafeln, ll. in Bzl., A. und Ä., unl. in W. Die Verb. gibt mit W. kein Hydrat. Ausbeute 10%. Die geringe Menge des flüssig gebliebenen Prod. ist wohl das stereoisomere *flüssige Methylisopropylpinakon*. Durch Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 wird fast quantitativ eine kampferartig riechende Fl. vom Kp. 185 bis 193°, $D^0{}_0$. 0,8659, welche in A. l., in W. unl. ist, erhalten. Diese *Verbindung*, $C_{10}H_{20}O$, ist nach ihrem Verhalten jedoch kein Pinakolin, sondern eher das *Oxyd* $(CH_3)_2CH \cdot C \cdot (CH_3) \cdot (CH_3)C \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ (die beiden C durch O verbrückt). Die Arbeit ist auf Vorschlag N. MENSCHUTKIN's ausgeführt. (Journ. russ. phys-chem. Ges. **35**. 197—204. 12/5. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

Henri Moissan, *Untersuchung über die Verbindung der Kohlensäure mit Kaliumhydrür.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 449—54. 20/5. — C. **1903**. I. 960.) DÜSTERB.

R. Prjewalsky, *Darstellung von α-Methyladipinsäure.* Vf. stellt *α-Methyladipinsäure* nach BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1019) dar und gibt eine Beschreibung seiner Darstellungsweise, welche 70% an Ausbeute erzielt. Die von BOUVEAULT abweichenden Konstanten sind: F. 57,5—61,5°. Das Zwischenprod. *α-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureäthylester* hat den Kp_{22}. 113°. Die S. soll von MARKOWNIKOFF weiter untersucht werden. (J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 223 bis **226**. 12/5. [13/2.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

A. Lapworth, *Optisch aktive Ester von β-Keton- u. β-Aldehydsäuren. Teil III. Azoderivate des Acetessigsäurementhylesters* (vergl. J. Chem. Soc. London **81**. 1499; C. **1902**. II. 208; **1903**. I. 138). Unterwirft man *Acetessigsäurementhylester* bei Ggw. von Na-Acetat der Einw. von Phenyldiazoniumsulfat, so resultiert *Phenylazoacetessigsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$, durchsichtige Kristalle, F. 76—77°; $[\alpha]_D$ beträgt in 1½%ig. Benzollsg. zunächst —21,62° u. erreicht in einigen Tagen den konstanten Wert — 52,52°. — Die entsprechende p-Tolylazoverb., der *p-Tolylazoacetessigsäurementhylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$, schm. bei 86—87° und zeigt in Bzl. $[\alpha]_D$ = —11,86 bis zu —61,56°; mit Phenylhydrazin liefert er *p-Methylphenyl-4-azo-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*:

$$CH(N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C(CH_3),$$

gelbe oder orangefarbige Nadeln vom F. 136—137°. — *p-Bromphenylazoacetessigsäurementhylester*, $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$, schm. bei 119—121°, zeigt in Bzl.

$[\alpha]_D$ = —12,84° bis zu —46,88° und gibt mit Phenylhydrazin *4-Bromphenylazo-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $CH(N_2 \cdot C_6H_4Br) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C(CH_3)$, F. 152—153°. — *p-Chlorphenylazoacetessigsäurementhylester*, $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$, schm. bei 103—105°, zeigt in Bzl. $[\alpha]_D$ = —15,43° bis zu —55,79° und gibt mit Phenylhydrazin *4-Chlorphenylazo-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, F. 141—142°.

Die Mutarotation der genannten Verbb. wird durch Spuren von Basen oder SS. beschleunigt. Bei Einw. von Diazooxyden auf die Ester werden Formazylverbb. gebildet. Es wurden isoliert: *p,p'-Dimethylphenylformazylcarbonsäurementhylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$, dunkelrote Kristalle mit blauem Reflex, F. 134—136°; *p-Bromphenyl-p'-methylphenylformazylcarbonsäurementhylester*, F. 149—151°; *p-Chlorphenyl-p'-methylphenylformazylcarbonsäurementhylester*, F. 145 bis 147°; das Drehvermögen dieser Verbb. konnte wegen der intensiv dunklen Farbe ihrer Lsgg. nicht bestimmt werden.

Die Mutarotation der Azoderivate des Acetessigsäurementhylesters ist einer isodynamischen, auf der Beweglichkeit des α-Wasserstoffatoms beruhenden Umwandlung zuzuschreiben; ersetzt man dies H-Atom durch Br, so wird die spezifische Drehung unveränderlich. Diese α-Bromderivate, welche eine neue Klasse von Azoverbb. darstellen, wurden dargestellt erstens durch direkte Bromierung der Ester, zweitens durch Behandlung des *α-Bromacetessigsäurementhylesters* mit einem Diazooxyd. *Phenylazo-α-bromacetessigsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CBr(COCH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$, bildet gelbe Kristalle vom F. 133—134° und hat $[\alpha]_D$ = —82,45° in Bzl.; *p-Tolylazo-α-bromacetessigsäurementhylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CBr(COCH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$, schm. bei 155 bis 156° u. hat $[\alpha]_D$ = —85,95°; *p-Bromphenylazo-α-bromacetessigsäurementhylester*, $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot CBr(COCH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$, hat F. 155° und $[\alpha]_D$ = —73,45°; *p-Chlorphenylazo-α-bromacetessigsäurementhylester* hat F. 147—148° und $[\alpha]_D$ = —67,61°. Die Kristalle der letztgenannten vier Verbb. zeigen eine anomale Dispersion der optischen Axen. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 149—50. 29/5. [20/5.*].) HENLE.

L. Francesconi und **G. de Plato**, *Beitrag zum Studium der substituierten Halogenamide. Bromylchloracetamid*, $CH_2Cl \cdot CONHBr$. Monochloressigsäure wurde zunächst in den Ester und dann in das Amid verwandelt, welches, mit HgO in W. suspendiert, das bereits bekannte *Merkurochloracetamid*, $C_4H_6O_2N_2Cl_2Hg$, liefert, bei 190° entgegen MENSCHUTKIN und SERMOLAJEW (Jahresbericht der Chemie **1871**. 728) sich zers. Dieses Salz (1 Mol.) ergab mit Br (2 Mol.) in etwas Überschufs nach der Methode von SELIVANOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3617; **26**. 423) in Chlf.-Lsg. weifse, glänzende Kristalle, $C_2H_3ONClBr$, F. 61—63°, l. in Ä., dabei aber unter Rotfärbung desselben sich hauptsächlich in Chloracetamid zers. In Bzl. zers. es sich ebenfalls, langsam auch in Chlf. und beim Umkristallisieren aus W. — *Chlorylchloracetamid*, $CH_2ClCONHCl$. B. analog wie das entsprechende Br-Derivat. F. 68—69°, sll. in W. Das entsprechende *Jodylderivat* ist ein höchst unbeständiger Körper. (Gaz. chim. ital. **33**. I. 226—33. 8/5. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Vl. Staněk, *Beiträge zum Studium des Betains*. Durch Erhitzen des Betains in offenen Gefäfsen bis 290° entsteht nach den Unterss. des Vf.'s CO_2, Trimethylamin, etwa 9% einer amorphen, humosen M. und geringe Mengen eines flüchtigen, nicht näher identifizierten Körpers; ein Teil des Betains blieb unzersetzt. Bei vierstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 270—280° bildet sich einerseits Glykolsäure u. Trimethylamin, andererseits Tetramethylammoniumhydrat und CO_2. Diese Rkk. sind jedoch von Nebenrkk. begleitet. Als Zersetzungsprodd. des Betainchlorhydrats (6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 260—270° erhitzt) wurden gefunden CO_2, Tetramethylammoniumchlorid u. Trimethylamin. Das Auftreten von Huminsubstanzen und Trimethylamin deutet darauf hin, dafs die wahr-

scheinliche Zers. $CO_2H \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl = CO_2 + N(CH_3)_4Cl$ nicht quantitativ verläuft. Von dem berechneten Tetramethylammoniumchlorid wurden nur ca. 70% erhalten. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **27**. 479—85. 29/5. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Industrie.) MACH.

August Klages, *Synthesen von Benzolkohlenwasserstoffen durch Reduktion sauerstoffhaltiger Reste.* (I. Mitteil.) Der Aufbau aromatischer KW-stoffe aus dem Bzl. u. seinen Homologen läfst sich entweder direkt durch Einführung von Alkylen (nach FITTIG, bezw. FRIEDEL und CRAFTS) oder indirekt durch Einführung sauerstoffhaltiger Reste und Reduktion der so gewonnenen Ketone bewirken. Letzteres Verf. wurde bisher nur relativ selten angewendet, ist aber, wie der Vf. darlegt, fast immer das empfehlenswertere, besonders wenn man die Rk. so leitet, dafs sich primär Carbinole bilden; letztere lassen sich nach den früheren Angaben des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2245. 2264. 2633. 2646. 2649; C. **1902**. II. 272. 275. 584. 587) bequem in Styrole umwandeln, deren Reduktion dann zu den gewünschten Alkylbenzolen führt. — Da sich die Carbinole aus Aldehyden, SS. u. Ketonen durch Reduktion, sowie nach GRIGNARD bereiten lassen, so ist das neue Verf. äufserst variationsfähig; seine vielseitige Brauchbarkeit erhellt u. a. auch aus den zahlreichen, im folgenden Referat erwähnten Beispielen für die Gewinnung von Äthylbenzolen aus Styrolen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1628—31. 23/5. [11/5.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

August Klages u. **Rudolf Keil**, *Das Verhalten der Vinylgruppe bei der Reduktion. Äthylierte Benzole.* I. Stufenweise Einführung von vier Äthylgruppen in das Benzol. Das als Ausgangsmaterial dienende *Methylphenylcarbinol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ [Kp_{12}. 94° (F. i. D.)], wurde nach GRIGNARD aus Benzaldehyd und Methylmagnesiumjodid bereitet; als 30 g seines Chlorids, $CH_3 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$, mit dem gleichen Gewicht Pyridin 6 Stdn. im Rohr auf 130° erhitzt und das Produkt über Na destilliert wurde, ergaben sich 17 g reines *Styrol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$; Kp_{10}. 33°; Kp_{750}. 146° (F. i. D.); D_4^{13}. 0,9121; $n_D^{13} = 1{,}5488$; F. des Dibromids 74°. — Zur Umwandlung in *Äthylbenzol*, $C_6H_5.C_2H_5$, wurden 12 g Na in eine Lsg. von 12 g Styrol in 120 g A. rasch eingetragen, die Fl. mit W. verd., angesäuert, ausgeäthert und das Rohprod. mit wss. $KMnO_4$-Lsg. 2 Stdn. geschüttelt. Ausbeute: 10 g. Kp_{10}. 30°, Kp_{762}. 136°; D_4^{14}. 0,8736; $n_D^{14} = 1{,}4990$. — 40 g *Chlorid des p-Acetoäthylbenzols*, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_3$ (KLAGES, PIERSTORFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2250; C. **1900**. II. 272) ergaben bei sechsstündigem Erhitzen mit der gleichen Menge Pyridin auf 120° 22 g *p-Äthylvinylbenzol*, $CH_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$; Kp_{11}. 68°; wird beim Erhitzen auf den Kp_{760}. dickfl.; D_4^{15}. 0,8953; $n_D^{15} = 1{,}5377$. — *Dibromid*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$, in gekühltem CS_2 dargestellt; Nadeln aus verd. A.; F. 66°; ll. in A., Bzl., Lg. — 14 g der Verb. wurden mit 14 g Na + 140 g A. reduziert und das Prod. 2 Stdn. mit $KMnO_4$-Lsg. geschüttelt. Ausbeute: 12 g reines *p-Diäthylbenzol*, $C_6H_4(C_2H_5)_2$; D_4^{14}. 0,8675; $n_D^{14} = 1{,}4978$; mit Brom + $AlBr_3$ entstand das bereits bekannte, bei 112° schm. Tetrabromderivat. — *Aceto-p-diäthylbenzol*, $(C_2H_5)^{1.4}C_6H_3(COCH_3)^2$, aus p-Diäthylbenzol u. Acetylchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS erhältlich, ist eine schwach riechende Fl.; Kp_{17}. 151—152°; Kp_{760}. 246 bis 247°; D_4^{16}. 0,9687; das Oxim blieb ölig. — Die Reduktion mit Na + A. führt direkt zum *1,4-Diäthyl-2-vinylbenzol*, $(C_2H_5)_2C_6H_2 \cdot CH : CH_2$, Kp_{12}. 96—97°; D_4^{16}. 0,8915; $n_D^{16} = 1{,}5139$. — Bei weiterer, energischer Reduktion mit Na + A. entstand dann das *asymm. Triäthylbenzol*, $C_6H_3(C_2H_5)_3^{1.2.4}$; schwach möhrenartig riechende Fl.; Kp_{15}. 99°; Kp_{755}. 217—218°; D_4^{17}. 0,8819; $n_D^{17} = 1{,}4983$. — Wurde von Brom + $AlBr_3$ + etwas Jod unter lebhafter HBr-Entw. in *Tribrom-asymm.-triäthylbenzol*, $C_{12}H_{15}Br_3$, umgewandelt, Nadeln aus A.; F. 88—90°; ll. in Bzl., Eg., schwerer in

Lg. — Das *symm. Triäthylbenzol*, $C_6H_3(C_2H_5)_3$ [1,3,5], zeigt tieferen Kp. und geringere D. als die unsymm. Verb.; Kp_{14}. 95°, Kp_{755}. 215°; D_4^{17}. 0,8636; n_D^{17} = 1,4951. — Nach FRIEDEL-CRAFTS' Verf. läßt sich das asymm. Triäthylbenzol leicht in *1,2,4-Triäthyl-5-acetobenzol*, $(C_2H_5)_3C_6H_2 \cdot COCH_3$, umwandeln; etwas dickfl. Öl von schwachem Geruch; Kp_{12}. 146°; D_4^{12}. 0,9634. — Ergibt mit Na + A. das *1,2,4-Triäthyl-5-äthylol-(5¹)-benzol*, $(C_2H_5)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; durchsichtige Nadeln aus verd. A.; F. 45°; Kp_{13}. 149°; ll. in A., Bzl., Lg. — Phenylurethan, Nadeln aus verd. A., weiche Blätter aus Lg.; F. 75—76°; ll. in A., Bzl. — Durch Behandeln mit HCl-Gas, Erhitzen mit Pyridin und Reduzieren mit Na + A. wurde das Carbinol direkt in *1,2,4,5-Tetraäthylbenzol*, $C_6H_2(C_2H_5)_4$, übergeführt. Fast geruchloses Öl; Kp_{755}. 248°; D_4^{16}. 0,8884; n_D^{16} = 1,5041. — *Tetrabromderivat*, Nadeln aus A.; F. 113°.

II. Einführung von Äthylgruppen in Homologe des Benzols. Aus *p-Acetotoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3$ (Kp_{17}. 113°; Kp_{760}. 220°), wurden mit Na + A. 60% der theoretischen Menge *1-Methyl-4-äthylol-(4¹)-benzol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, erzielt; viskoses Öl; Kp_{19}. 120°, Kp_{756}. 219°; $D_4^{15,5}$. 0,9668. — *Phenylurethan*, $C_{16}H_{17}O_2N$. F. 95—96°; ll. in Ä., Chlf., Bzl., schwer in A., Lg., Eg. — Das *Chlorid des p-Acetotoluols*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_3$, ist ein fast farbloses Öl, das beim Erhitzen lebhaft HCl abspaltet; mit Pyridin vereinigt es sich in der Kälte zu dem *Pyridyliumchlorid*, $C_5H_5N(Cl) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, das aus alkoh. Lsg. durch Ä. als Öl gefällt wird und mit Ag_2O die in W. ll., stark alkal. reagierende, freie Base ergibt. — Pikrat, $C_{20}H_{18}O_7N_4$. Gelbe Nädelchen aus A. + W.; F. 116—117°. — Pt-Salz, $C_{28}H_{32}NCl_6Pt$. Gelbe Kriställchen aus sehr verd. HCl; F. 208°. — 25 g des Pyridyliumchlorids lieferten bei fünfstündigem Erhitzen mit 25 g Pyridin auf 120° 14 g über Na destilliertes *p-Methylvinylbenzol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$; stark lichtbrechendes Öl; Kp_{15}. 63°; D_4^{16}. 0,8978; n_D^{16} = 1,5306. — *Dibromid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Nadeln aus verd. A.; F. 45°; ll. in A., Bzl., Lg. (vgl. SCHRAMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1332). — Aus 10 g Vinylverb. wurden bei der Reduktion 8 g reines *p-Äthyltoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$, gewonnen; möhrenartig riechendes Öl; Kp_{760}. 162,5°; D_4^{14}. 0,8690; n_D^{14} = 1,494. — *Tetrabrom-p-äthyltoluol*, $C_9H_8O_4$, mittels Br + Al dargestellt; Nadeln aus A.; ll. in Bzl., Lg. — *1,3-Dimethyl-4¹-chloräthylbenzol* vereinigt sich mit Pyridin beim mehrstündigen Kochen unter vermindertem Druck (Kp. des Gemisches 85°) zu dem *Pyridyliumchlorid*, $C_5H_5N(Cl) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, vom F. 153°. Die aus letzterem mittels Ag_2O abzuscheidende freie Base ist ein in W. sll., übelriechendes, leicht veränderliches Öl; beim Eindampfen mit HBr geht es in das Bromid, $C_{15}H_{16}NBr$ (derbe Kristalle aus A. + Ä.; F. 144—145°) über. — Pikrat, $C_{21}H_{20}O_7N_4$. Grüngelbe Nadeln aus A.; F. 161—162°; wl. in A., W. — Zum *1,3-Dimethyl-4-vinylbenzol* (*Vinyl-m-xylol*), $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH : CH_2$, gelangt man am besten durch Erhitzen von 1,3-Dimethyl-4¹-chloroäthylbenzol, bezw. von dessen Pyridyliumderivat, mit Pyridin auf 120°; dünnfl., lichtbrechendes Öl, das sich unverändert aufbewahren und über Na destillieren läßt; Kp_{12}. 79—80°; $D_4^{21,5}$. 0,9022; $n_D^{21,5}$ = 1,5214. — Durch Reduktion von 20 g dieses Styrols mit Na + A., Schütteln des Prod. mit $KMnO_4$ und Fraktionieren wurden 15 g reines *1,3-Dimethyl-4-äthylbenzol* (*Äthyl-m-xylol*), $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C_2H_5$, gewonnen; Kp_{12}. 67—68°, Kp_{754}. 184—185°; D_4^{16}. 0,8772; n_D^{16} = 1,5033. — Mit diesem KW-stoff scheint der von ANSCHÜTZ (LIEBIG's Ann. **235**. 323) aus m-Xylol, Äthylidenchlorid u. $AlCl_3$ erhaltene nicht identisch zu sein, da dessen Tribromid bei 90—91° schm., während das wie oben synthetisierte Carbür mit Br + $AlBr_3$ bei 0° ein *Tribromäthyl-m-xylol* (*1,3-Dimethyl-4-äthyl-2,5,6-tribrombenzol*), $C_{10}H_{11}Br_3$, lieferte, welches glänzende, bei 135° schm., in Bzl. und Lg. ll., in A. wl. Nadeln vom F. 135° darstellte.

Das *1,4-Dimethyl-2-äthylol-(2¹)-benzol*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, wurde durch Reduktion des Methyl-p-xylylketons als etwas dickfl. Öl erhalten; Kp_{12}. 114°; Kp_{759}. 229°; D_4^{16}. 0,9747. — *Vinyl-p-xylol*, $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3(CH : CH_2)^2$, aus 1,4-Dimethyl-2¹-

chloroäthylbenzol, $(CH_3)_2C_6H_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$, u. Pyridin durch sechsstündiges Erhitzen auf 125° bereitet; Kp_{10}. 69°; $D_4^{17,5}$. 0,9072; $n_D^{17,5} = 1,5236$. — *Dibromid*, $(CH_3)_2C_6H_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Blättchen; F. 55°; ll. in A., Bzl., Lg. — *Äthyl-p-xylol*, $(CH_3)_2^{1,4} \cdot C_6H_2(C_2H_5)^2$. Kp_{10}. 64°, Kp_{758}. 185,5°; D_4^{17}. 0,8824; $n_D^{17} = 1,5026$. — Wird von Br + $AlBr_3$ in *1,4-Dimethyl-2-äthyl-3,5,6-tribrombenzol*, $(CH_3)_2(C_2H_5)C_6Br_3$, übergeführt; Nadeln aus A.; F. 89°. — Zur Darst. von *p-Isopropylvinylbenzol*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$, wurden 25 g Cuminaldehyd, $p\text{-}(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, in eine klare Lsg. aus 5 g Magnesium u. 26 g Jodmethyl in 100 ccm Ä. langsam eingetragen, nach Beendigung der stürmischen Rk. noch 2 Stdn. erwärmt, dann der Rest des Aldehyds mit Bisulfit ausgeschüttelt und das Prod. im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 18 g. Dünnfl., citronenartig riechendes Öl; Kp_{10}. 76°; D_4^{15}. 0,8799; $n_D^{15} = 1,5198$; identisch mit dem von PERKIN durch Dest. von Cumenylakrylsäure gewonnenen KW-stoff, für welchen jedoch D^{15}. 0,8902 angegeben ist. — F. des Dibromids 71°. — *p-Äthylisopropylbenzol*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$, durch Reduktion des Vinylderivats mit guter Ausbeute erhältlich; Kp_{10}. 72°; Kp_{763}. 196°; D_4^{16}. 0,8606; $n_D^{16} = 1,4928$. — *Tetrabrom-p-äthylisopropylbenzol*, $C_3H_7 \cdot C_6Br_4 \cdot C_2H_5$. Blättchen aus verd. A.; F. 246°. — Von w., 6% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 wird der KW-stoff leicht sulfiert. — *Salze der p-Äthylisopropylbenzolsulfosäure:* $(C_{11}H_{15}O_3S)_2Mg + 4H_2O$. Blättchen aus W. — $(C_{11}H_{15}O_3S)_2Zn + 4H_2O$. Blättchen. — Ba-Salz. Kristallkrusten. — *Chlorid*, $(C_2H_5)(C_3H_7)C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot Cl$. Fast geruchloses Öl; Kp_{10}. 158°; D_4^{17}. 1,1901. — *Anilid*, $(C_2H_5)(C_3H_7)C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. F. 110°. — Das *1,2,4-Trimethyl-5-vinylbenzol*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH : CH_2$, ist seinerzeit von KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3193) aus dem 1,2,4-Trimethyl-5-äthylolacetatbenzol mittels KOH erhalten worden; leichter läfst es sich aus dem Chlorid des genannten Carbinols durch Erhitzen mit Pyridin auf 120° gewinnen. Dünnfl. Öl, das sich beim Erhitzen auf den Kp_{760}., sowie bei längerem Aufbewahren polymerisiert; Kp_{13}. 97°; D_4^{17}. 0,9137; $n_D^{17} = 1,5379$. — 36 g dieses Carbürs geben bei der Reduktion mit Na + A. 30 g *Äthylpseudocumol*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot C_2H_5$; Kp_{13}. 88°, Kp_{758}. 208°; D_4^{14}. 0,8890; $n_D^{14} = 1,5077$. — Aus der Lsg. des KW-stoffs in 6% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 läfst sich die *Äthylpseudocumolsulfosäure*, $(CH_3)_2(C_2H_5)C_6H \cdot SO_3H$, durch Eisstückchen in Blättchen fällen; kugelig gruppierte, wenig hygroskopische Nadeln aus Bzl.; F. 70—72°; ll. in h. Bzl. — Cu- u. Zn-Salz. Wl. Blätter. — Na-Salz. Feinkristallin. Nd. — Ba-Salz. In W. wl. Blättchen. — Läfst man Pyridin bei Zimmertemperatur längere Zeit auf *1,3,5-Trimethyl-2¹-chloroäthylbenzol* einwirken, so bildet sich das *Pyridyliumchlorid*, $C_5H_5N(Cl) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, deren Existenz stereochemisch von gröfserem Interesse ist. Nadeln aus A. + Ä.; F. 107—108°; ll. in W., A., doch nicht hygroskopisch; KOH spaltet eine ölige, sich an der Luft bald rotbraun färbende Base ab; die mit Ag_2O erhältliche, stark alkal. reagierende Lsg. zers. sich beim Eindampfen. — *Pt-Salz*, $(C_{16}H_{19}NCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen aus verd. A., Würfel aus W.; F. 198° unter Zers. — Au-Salz, $C_{16}H_{19}NCl \cdot AuCl_3$. Nadeln aus verd., schwach angesäuertem A.; F. 152°; wl. in W. — Hg-Salz, $C_{16}H_{19}NCl \cdot HgCl_2$. Derbe Nadeln aus verd. A.; F. 175°. — Cd-Salz, $C_{16}H_{19}NCl \cdot CdJ_2$. Blättchen aus verd. A.; F. 140 bis 141°. — Beim Erhitzen des 1,3,5-Trimethyl-2¹-chloroäthylbenzols mit Pyridin auf 125° wird das auch bei gewöhnlichem Druck unzers. destillierende *Vinylmesitylen*, $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(CH : CH_2)^2$, gewonnen; Kp_{755}. 206—207°; $D_4^{17,5}$. 0,9073; $n_D^{17,5} = 1,5296$. — Liefert bei der Reduktion mit Na + A. das bei fast der gleichen Temperatur sd. *Äthylmesitylen*, $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(C_2H_5)^2$, während sonst die Kpp. der Benzole meist 8—10° niedriger liegen als die der Styrole; Kp_{16}. 93—94°; Kp_{755}. 207—208°. — *Äthylmesitylensulfosäure*, $C_{11}H_{16}O_3S$, Nadeln aus Bzl.; F. 78—80°; wenig hygroskopisch. — Na-Salz, $C_{11}H_{15}O_3SNa$. Nadeln aus W. — *Anilid*, $(CH_3)_3(C_2H_5)C_6H \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Derbe Prismen aus A. + Lg.; F. 123—124°. — Am Schlufs der Abhandlung findet sich eine Tabelle, welche den Einfluſs der Wasserstoffzufuhr auf

die physikalischen Konstanten der Styrole erläutert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1632—45. 23/5. [11/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

N. Menschutkin und **L. Simanowsky**, *Zur Frage über den Übergang substituierter Aniline in Verbindungen des Ammoniumtypus.* E. FISCHER hat in Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 345; C. **1900** I. 541 den Einfluſs der o-Stellung bei der B. quaternärer Ammoniumbasen aus Xylidinen und Jodmethyl präzisiert. Da Allyljodid mit aromatischen Amidoverbb. sich geschwinder und mit höherem Grenzwert vereinigt als Methyljodid, so wurde die Frage in diesem Sinne angegriffen. Es erwies sich jedoch, daſs mit den isomeren Diallyltoluidinen weder Allyl-, noch Methyljodid quaternäre Basen in erheblicher Menge liefert, sondern nur jodwasserstoffsaure Salze. Die Diallyltoluidine werden aus 1 Mol. Toluidin und 2 Mol. Allyljodid in Ggw. von Sodalsg. am Rückfluſskühler dargestellt. *Diallyl-o-toluidin*, Kp. 229 bis 232°, D^{19}. 0,9392. *Diallyl-m-toluidin*, Kp. 245—249°, D^{19}. 0,9430. *Diallyl-p-toluidin*, Kp. 252—257°, D^{19}. 0,9442. Die Pikrate, $C_{19}H_{20}O_7N_4$, sind unl. in Bzl., l. in A.

MENSCHUTKIN hat nun weiter die Frage quantitativ verfolgt. Die Gesamtmenge des ionisierten Jods wurde bei diesen Verss. nach VOLLHARD, der HJ mittels Baryt bestimmt. Aus Verss. an Pyridin, α-Pikolin, Diallyl-o-toluidin, Dimethylanilin und Dimethyl-*o*-Xylidin, sowie Methylanilin, o- und m-Toluidin und m-Xylidin zieht er folgende Schlüsse: tertiäre Aniline, Pyridin- und Chinolinbasen bilden mit Bromallyl, resp. -methyl neben quaternären Basen mehr oder weniger jodwasserstoffsaure Salze. Für erstere Basen beweist daher die kombinierte Einw. von beiden Jodiden die Anwesenheit eines Benzolkernes nicht. Primäre und sekundäre Aniline geben mit 1 Mol. Alkyljodid nie quaternäre Basen. Ein Überschuſs wirkt wieder im Sinne obiger komplizierten Rk., weshalb die Charakterisierung des Einflusses der Seitenketten bei diesen Verss. mit Vorsicht vorzunehmen ist. (J. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 204—10. 12/5. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

Gustav Halfpaap, *Über die Einwirkung von m-Xylylenbromid auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine, sowie auf Rhodan und cyansaures Kalium.* Wie SCHOLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 414. 631. 1155. 1707; C. **98**. I. 842. 1108. II. 34. 336) gezeigt hat, reagiert das o-Xylylenbromid mit aliphatischen und solchen aromatischen Aminen, welche keinen o-Substituenten enthalten, unter B. von Dihydroisoindolen, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N\cdot R$; beim p-Xylylenbromid tritt dagegen nach MANOUKIAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2082; C. **1901**. II. 407) mit keinem Amin Ringschluſs ein. — Auch das m-Xylylenbromid ergibt lediglich *m-Xylylendiaminderivate*, obwohl bereits einige Fälle von m-Ringbildung bekannt sind. — Die Rk. selbst vollzieht sich hier viel energischer als beim p-Derivat, doch ist infolge häufigen Eintritts von Nebenrkk. die Ausbeute stets sehr gering. — Ähnlich wie beim p-Derivat lieſsen sich die Umsetzungsprodd. mit primären Aminen (teils nicht trennbare Ölgemische, teils zähe Schmieren und lackartige MM.) fast nie rein erhalten, während die Rk. mit sekundären und tertiären Basen zu gut charakterisierten Derivaten führte. — Auch mit den K- oder Ag-Salzen von SS. setzt sich das m-Xylylenbromid nicht glatt um; die so nur in minimaler Menge erhältlichen *Ester des m-Xylylenalkohols* sind meist äuſserst unbeständig; nur Rhodankalium lieferte ein beständiges Derivat; der mit K-Cyanat in A. entstehende Isocyansäureester ging sofort unter Aufnahme von A. in m-Xylylendiurethan über. — Aus einer alkoh. Lsg. von 8 g m-Xylylenbromid und 17 g Anthranilsäure hatten sich innerhalb 24 Stdn. groſse, gelbe Kristalle abgeschieden, die nur in Alkalien nnd konz. HCl l. waren; aus letzterer Lsg. fällte W. die *m-Xylylendianthranilsäure*, $C_6H_4(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COOH)^{1,3}_2$, als hellgelben mikrokristallinischen Nd. vom F. 247°

unter Zers. — K-Salz, $C_{22}H_{18}O_4N_2K_2$. Sternförmige Kristalle aus W. oder A.; F. 123°, ll. in W., A. — Ca-Salz, $C_{22}H_{18}O_4N_2Ca$. Amorpher, in W. und A. unl. Nd.; schm. erst oberhalb 300°. — Ferrisalz, $(C_{22}H_{18}O_4N_2)_3Fe_2$. Dunkelblaue, voluminöse M., die bei 280° sintert, aber bei 300° noch nicht schm.; unl. in W., A.; bläht sich beim Verbrennen wurmförmig auf. — Das NH_4-Salz zerfällt beim Eindampfen der Lsg.; mit $HgCl_2$ bildet sich ein kompliziert zusammengesetztes, chlorhaltiges Prod. — Das durch 12stdg. Einw. von 10 g Diisobutylamin auf 5 g m-Xylylenbromid in Chlf. entstehende *m-Xylylenbisdiisobutylamin*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_4H_9)_2]^{1,3}_2$, ist ein dickes, gelbes Öl von nicht konstantem Kp., dessen Chlorhydrat und Sulfat ebenfalls ölig sind. — Pt-Salz, $C_{24}H_{44}N_2 \cdot H_2PtCl_4$. Orange, kugelige Körner aus A.; F. 209°. — Hg-Salz, $C_{24}H_{44}N_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$. Prismen aus verd. A.; F. 207°; ll. in W., schwerer in A. — Pikrat, $C_{24}H_{44}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe, quadratische, fächerförmig vereinigte Platten aus verd. A.; F. 134°; sll. in A.; unl. in W. — Die aus 4 g m-Xylylenbromid und 10 g Diamylamin in Chlf. erhältliche schmierige Kristallm. hinterläßt beim Kochen mit Salzsäure Diamylaminchlorhydrat (Blätter aus viel verd. HCl; F. 276°); aus dem Filtrat fällt Alkali das *m-Xylylenbisdiamylamin*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2]^{1,3}_2$, als dickes, rötliches Öl. — Pt-Salz, $C_{32}H_{62}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Flache, orange Nädelchen aus absolutem A.; F. 149°; unl. in W., Ä., verd. A. — Pikrat, $C_{32}H_{62}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln aus A.; F. 173°; l. in W. — Zur Gewinnung des *m-Xylylenbisdiphenylamins*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_6H_5)_2]^{1,3}_2$, mußten 4 g Bromid mit 10,5 g Diphenylamin in Chlf. mehrere Stunden erwärmt werden. Hellgrüne, flache Nadeln aus A., die sich am Licht dunkler färben; F. 116°; ll. in Chlf., Ä., Bzl.; wl. in A.; unl. in W.; nicht basisch. — *m-Xylylendipiperidin*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_{10})_2$, ist ein dickes, braunes, auch im Vakuum nicht unzers. destillierbares Öl. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{26}N_2 \cdot 2HCl$. Blättchen aus A. + Ä.; F. 156°. — Pt-Salz, $C_{16}H_{26}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rotgelbe, zu Drusen vereinigte Prismen aus sehr verd. HCl; F. 223°. — Pikrat, $C_{16}H_{26}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Sternförmige Nadeln aus Aceton; F. 201°. — Mit Monomethylanilin ließ sich nur eine dunkelblaue, nichtbasische M. erhalten, welche nicht zu reinigen war. — *m-Xylylenbistripropylammoniumbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_3H_7)_3Br]^{1,3}_2$, aus m-Xylylenbromid und Tripropylamin; Prismen; F. 226°; ll. in W., A., Chlf. — *Perbromid*, $C_{28}H_{50}N_2Br_6$. Orange Nadeln aus A.; F. 160°; unl. in W. — Pt-Salz, $C_{28}H_{50}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Rötliche Prismen aus sehr verd. HCl; F. 217° unter Zers.; wl. in W., A. — Pikrat, $C_{28}H_{54}O_{14}N_8$. Kurze, gelbe Kristalle aus wss. Aceton; F. 160°; fast unl. in W., A., Ä.; sll. in Aceton. — *m-Xylylenbistriamylammoniumbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_3 \cdot Br]^{1,3}_2$, durch 2stdg. Erwärmen der Komponenten in Chlf. erhalten; äußerst hygroskopische, zähe M., die über konz. H_2SO_4 glasartig erstarrt. — Perbromid, $C_{28}H_{74}N_2Br_6$. Langsam erstarrendes, rotes Öl aus Eg.; F. (undeutlich) 95—96°. — Pikrat, $C_{50}H_{78}O_{14}N_8$. Gelbe Kristallwarzen aus A.; F. 146°; wl. in W., unl. in Ä. — *m-Xylylendipyridiniumbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_5 \cdot Br)^{1,3}_2$. Nädelchen; F. 264°; ll. in W., A. — Perbromid, $C_{18}H_{18}N_2Br_6$. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 156°; l. in h. W., A., Eg. — Pt-Salz, $C_{18}H_{18}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Amorpher, unl. Nd.; F. 255° unter Verkohlung. — Pikrat, $C_{18}H_{18}N_2[O \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Gelbe Nädelchen; F. 214°. — *m-Xylylendichinoliniumbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_9H_7 \cdot Br)^{1,3}_2$. Gelblichweiße, mkr. Kriställchen aus wenig W.; F. 276° unter Schwarzfärbung. — Perbromid, $C_{28}H_{29}N_2Br_6$. Sehr kleine, rote Blättchen aus Eg.; F. 128°; unl. in W., A. — Pt-Salz, $C_{28}H_{32}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Amorph; F. 230° unter Zers.; wl. in W.; unl. in A. — Pikrat, $C_{28}H_{26}O_{14}N_8$. Verfilzte, gelbe Nädelchen; F. 205°. — *m-Xylylendistrychniniumbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_{21}H_{22}O_2N) \cdot Br]^{1,3}_2$, durch 4stdg. Kochen von 4 g Bromid mit 10,5 g des Alkaloids dargestellt; Kristalle mit $6CH_3 \cdot OH$ aus Methylalkohol, die sich bei 100° gelb färben, dann bräunen und bei 250° verkohlen, ohne zu schm.; sll. in W., verd. A., Eg., schwerer in Chlf., Bzl., Ä., Aceton, Methylalkohol. — Perbromid und Pt-Salz sind amorph; ersteres zers. sich mit h. W. —

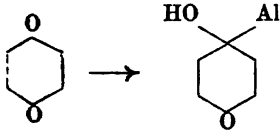
Pikrat, $C_{32}H_{36}O_{18}N_{10}$. Mkr. Nädelchen; F. 210°. — Bei 1stdg. Erwärmen von 13,5 g m-Xylylenbromid mit 10 g Rhodankalium in A. entstand das *m-Xylylendisulfocyanür*, $C_6H_4(CH_2 \cdot S \cdot CN)^{1,3}_2$; fast 2 cm lange, zu schiefrigen Flächen vereinigte Prismen mit stark glänzenden Seitenkanten aus verdunstendem A.; F. 62°; beim Erwärmen tritt ein eigentümlicher, die Augen schwach reizender Geruch auf; l. in A., Ä., Chlf.; unl. in W.; gibt mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung; wird von konz. HNO_3 zu Isophtalsäure oxydiert. — Bei 2stdg. Kochen von 8 g m-Xylylenbromid mit 5 g K-Cyanat in A. bildete sich in äußerst geringer Menge das *m-Xylylendiurethan*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5)^{1,3}_2$; flockiger Nd. aus A. + W.; F. 160°. — Der *Ameisen-, Essig-* und *Salicylsäureester des m-Xylylenalkohols* sind aromatisch riechende, äußerst unbeständige Fll., während der *Benzoesäureester* fest zu sein scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1672—82. 23/5. [6/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Walther Dilthey, *Über Siliciumverbindungen.* (II. Mitteil.) Analog dem Acetylaceton (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 923; C. **1903**. I. 1024) reagieren auch andere *1,3-Diketone* mit *Siliciumtetrachlorid*. Beim *Benzoylaceton*, $CH_3CO \cdot CH_2 \cdot COC_6H_5$, trat die Rk. weniger leicht ein, und das Prod. war nur in Gestalt von Doppelsalzen rein zu erhalten. Diese letzteren treten hier in zwei verschiedenen Formen auf, welche nicht ineinander übergeführt werden können. Es dürfte sich demnach nicht um Dimorphie, sondern um eine durch den asymmetrischen Bau des Ketons bedingte Isomerie handeln, um so mehr, als bei dem symmetrischen *Dibenzoylmethan* wie auch beim Acetylaceton Unterschiede in den Eigenschaften der Triacylsiliciumchloriddoppelsalze nicht aufgefunden werden konnten. — *Siliciumtetrabromid* wirkt auf *Acetylaceton* analog wie $SiCl_4$ ein; fügt man Brom zur Chlf.-Lsg. des Prod., so entweicht HBr, und es scheiden sich gelbe Nädelchen eines Perbromids ab, welche mit dem auf gleichem Wege aus Triacetylacetonylsiliciumchloridchlorhydrat gewonnenen Körper identisch zu sein scheinen; mit $FeCl_3$ bilden sich bei 201° schm. braunrote Nadeln. — Bei der Einw. von 2,5 g $SiCl_4$ auf 6 g Benzoylaceton in viel gekühltem Ä. scheidet sich ein Öl ab, das nur langsam erstarrt. Die in Ä., Bzl., Lg. unl., in A., Eg., Chlf. ll. Verb. scheint das *Tribenzoylacetonylsiliciumchloridchlorhydrat*, $[(C_6H_5CO)(CH_3CO)CH]_3SiCl, HCl$, zu sein; sie löst sich in Pyridin mit roter Farbe, wird von Alkalien momentan, von W. jedoch langsamer zers. als das Acetylacetonprod. — Gibt man $FeCl_3$ zu ihrer Chlf.-Lsg., so entweicht HCl, und auf Zusatz von Ä. kristallisiert das Doppelsalz $C_{30}H_{27}O_6SiCl \cdot FeCl_3$ in langen Nadeln vom F. 173°, bezw. in kurzen, bei 188° schm. Prismen aus. Beide Formen sind ll. in Chlf., unl. in Ä., Lg., Bzl.; Pyridin nimmt sie mit roter Farbe auf; bei raschem Ausfällen mit Ä. scheidet sich die hochschm., in Eg. etwas schwerer lösliche Modifikation stets ölig aus. — Die beiden isomeren Goldsalze, $C_{30}H_{27}O_6SiCl \cdot AuCl_3$, sind schwerer zu trennen, da bei langsamer Kristallisation die Formen einander sehr ähnlich sind. Derbe Prismen vom F. 185—187°, bezw. bei 164° schm. Blättchen. — *Tridibenzoylmethylsiliciumchlorid*, $[(C_6H_5CO)_2CH]_3SiCl$, aus $1^1/_2$ Mol.-Gew. $SiCl_4$ und 3 Mol.-Gew. Dibenzoylmethan in absol. Ä. Gelbliche Nädelchen, bei langsamer Kristallisation durchsichtige, opalisierende Täfelchen aus Eg. + Ä., die oberhalb 300° schm.; ll. in Eg., Chlf., sonst unl.; wird von W. oder NH_3 erst beim Erwärmen zers., kohlensaure und ätzende Alkalien spalten dagegen leicht in Kieselsäure und Keton, auch aus der Lsg. in h. Pyridin fällt W. Dibenzoylmethan aus. — $FeCl_3$-Doppelsalz, $C_{45}H_{33}O_6SiCl, FeCl_3$. Gelbe Nadeln; F. 252—253°; swl. in Chlf., sonst meist unl.; die Best. des Si und Fe geschah durch Abdampfen mit NH_3, die des Cl durch sehr langes und hohes Erhitzen mit HNO_3; da das AgCl häufig SiO_2 beigemischt enthielt, wurde es mit HF + HCl abgeraucht. — Au-Salz, $C_{45}H_{33}O_6SiCl \cdot AuCl_3 + CHCl_3$. Goldgelbe Speere; wird bei 70° chloroformfrei, schm. bei 258—259°; ll. in Acetonitril, sonst unl.; sehr

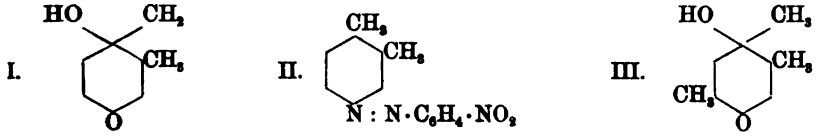
beständig, selbst gegen verd. Alkalien und starke SS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1595—1600. 23/5. [9/5.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

Marcel Delage, *Einwirkung der Erdalkalien auf die Erdalkalisalze der Pyrogallolsulfosäuren*. Vf. beschreibt die durch Einw. von Kalk-, Baryt- und Strontianwasser auf die entsprechenden Salze der Pyrogallolmono- und -disulfosäuren entstehenden sechs blau bis violett gefärbten Oxydationsprodd. Über die allgemeinen Eigenschaften und die B. dieser Verbb. hat Vf. bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 893; C. **1903**. I. 1083) kurz berichtet. Wesentlich Neues enthält die vorliegende Abhandlung nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1202—4. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

Eug. Bamberger und **Louis Blangey**, *Synthese der Chinole*. Die Vff. versuchten, eine Synthese der Chinole dadurch zu bewerkstelligen, daſs an Chinone die Elemente eines Paraffins (Wasserstoff + Alkyl) angelagert werden (s. benst. Formel). Sie brachten deshalb Benzochinon, Toluchinon u. p-Xylochinon mit *Magnesiumjodmethyl*, CH_3MgJ, zur Rk. Benzochinon reagierte nicht im gewünschten Sinne. *Toluchinon* lieferte das *Dimethylchinol* von Formel I. Die Konstitution wurde dadurch bewiesen, daſs es mittels p-Nitrophenylhydrazins in den *Azokörper* $C_{14}H_{18}O_2N_2$ der Formel II. (organgerote Nadeln, F. 135,5°) übergeführt wurde, welcher auch aus dem Xylidin, $(CH_3)^{1,2}C_6H_3(NH_2)^4$, und p-Nitrosonitrobenzol, $(NO)^1C_6H_4(NO_2)^4$, herstellbar ist.

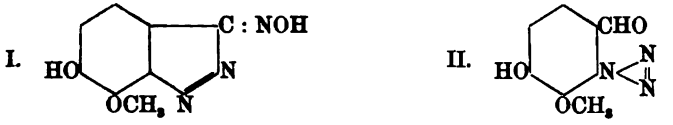


Das aus *p-Xylochinon* und $CH_3 \cdot MgJ$ entstehende *Trimethylchinol* der Formel III. (Nadeln, F. 116—116,5°) ist auch durch Oxydation von *Pseudocumenol* mit Salfomonopersäure darstellbar.



Die Synthese der Chinole mittels CH_3MgJ liefert sehr geringe Ausbeuten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1625—28. 23/5. [11/5.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Cornelin Sumuleanu, *Über Aminovanillin*. Unterwirft man das von PSCHORR und SUMULEANU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3405; C. **1900**. I. 121) beschriebene *o-Nitrovanillin*, $C_6H_2(CHO)^1(NO_2)^2(OCH_3)^3(OH)^4$, der Reduktion mittels $FeSO_4$ und NH_3, so resultiert *o-Aminovanillin*, $C_6H_2(CHO)^1(NH_2)^2(OCH_3)^3(OH)^4$, Kristalle aus Bzl., F. 128—129°, ll. in A., Ä., l. in 20 Tln. Bzl. und in 10 Tln. W. — Acetylderivat, $C_6H_2(CHO)(NHCOCH_3)(OCH_3)(OH)$, gelbliche Nadeln aus A., F. 97°. — Phenylhydrazon, $C_6H_2(CH:N_2HC_6H_5)(NH_2)(OCH_3)(OH)$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 165°, l. in Ä., h. A., swl. in W. — Oxim, $C_6H_2(CH:NOH)(NH_2)(OCH_3)(OH)$, Nadeln aus Bzl., F. 151—152°, ll. in h. A., l. in W., Ä., unl. in PAe. — Versetzt man eine Lsg. des Oxims in konz. HCl unter Kühlung mit $NaNO_2$, so entsteht



Oxymethoxyindiazonoxim (I.), in W. und A. l. Kristalle (aus A.), die beim Erhitzen

auf dem Pt-Blech detonieren u. mit Alkalien eine rote Lsg. geben, welche rasch unter Gasentw. dunkler wird; durch Erwärmen dieser Lsg. u. Ansäuern mit verd. H_2SO_4 erhält man *v-o-Vanillinazid* (II.), Nadeln aus Bzl., F. 169° unter Zers., ll. in h. A., Ä., l. in W., unl. in PAe. Beim Erwärmen mit NaOH liefern sowohl Vanillinazid wie auch Oxymethoxyindiazonoxim Vanillin; ein Anthranilsäurederivat war aus dem Azid nicht zu gewinnen. (Ann. scientif. de l'Univ. de Jassy **2**. 131—38. März 1903. [Dezbr. 1902.].) HENLE.

Corneliu Sumuleanu, *Über 3,4-Dimethoxy-6-nitrosobenzoesäure.* Setzt man eine Lsg. von *s-o-Nitrovanillinmethyläther*, $C_6H_2(CHO)^1(OCH_3)_2^{3,4}(NO_2)^6$, in Bzl. dem Sonnenlicht aus, so erfolgt alsbald ein Farbenumschlag von gelb in grün u. nach einigen Stunden hat sich ein gelblichgrüner Nd. abgeschieden, der *3,4-Dimethoxy-6-nitrosobenzoesäure*, $C_6H_2(CO_2H)^1(OCH_3)_2^{3,4}(NO)^6$, darstellt; der Körper bräunt sich bei 175°, um zwischen 180 und 190° unter Zers. zu einer rotbraunen Fl. zu schm., und ist ll. in h. A. und Eg. mit grüner Farbe, l. in h. W. mit roter Farbe; mit Alkalien liefert er gelbgrüne, sich allmählich bräunende Lsgg., aus denen er durch SS. wieder gefällt wird. (Ann. scientif. de l'Univ. de Jassy **2**. 139—40. März.) HENLE.

August Klages und **O. Haack**, *Über das Hippursäurenitril, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$, und einige substituierte Hippursäurenitrile.* Das von KLAGES (J. pr. Chem. [2] **65**. 190; C. **1902**. I. 982) aus freiem Aminoacetonitril und Benzoylchlorid bereitete *Hippursäurenitril*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$, läfst sich bequemer aus dem jetzt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1511; C. **1903**. I. 1302) leicht zugänglichen sauren Sulfat genannter Base bereiten; man löst 16 g dieses Salzes in 50 ccm W., versetzt mit einer Lsg. von 14 g Benzoylchlorid in 50 ccm Bzl. und gibt unter Schütteln und stetem Kühlen NaOH bis zur alkal. Rk. hinzu. Ausbeute 14 g; F. 144°. — *p-Bromhippursäurenitril*, $C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$, aus 15 g Sulfat in 15 ccm W. und 7,3 g p-Brombenzoylchlorid in 25 ccm Bzl. durch Schütteln mit NaOH erhalten. Ausbeute 6 g. Derbe Nadeln aus A.; F. 174°; ll. in h. A.; wl. in Ä., Bzl.; 5%ige H_2SO_4 greift selbst bei 6-stündigem Kochen nicht an, konzentriertere S. spaltet p-Brombenzoesäure ab. — Von sd. alkoh. HCl wird das Nitril in p-Bromhippursäureester, $C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, übergeführt; Nadeln aus Lg.; F. 123°; ll. in h. W., A., Lg. — Durch Erhitzen mit NaOH oder 20%ig. H_2SO_4 läfst sich dieser Ester zu *p-Bromhippursäure*, $C_9H_8O_3NBr$, verseifen; Nadeln; F. 162°; ll. in h. W., A.; wl. in Lg. — *m-Nitrohippursäurenitril*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$, aus Aminoacetonitrilsulfat und m-Nitrobenzoylchlorid; Blättchen aus A.; F. 118°; ll. in A., Bzl.; l. in starker NaOH. — *m-Nitrohippursäure*, $C_9H_9O_5N_2$. F. 165°. — Äthylester, $C_{11}H_{12}O_5N_2$. F. 75°; ll. in A., Bzl., schwerer in h. W. — *p-Nitrohippursäurenitril*, $C_9H_7O_2N_3$, aus dem Sulfat und p-Nitrobenzoylchlorid; Nadeln aus A.; F. 145°; ll. in A., Eg.; wl. in Ä., Lg. — Liefert mit alkoh. HCl den nahezu bei der gleichen Temperatur (bei 144°) schm., jedoch in Ä. und Lg. leichter l. *p-Nitrohippursäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_5N_2$; bei der Verseifung desselben entstand p-Nitrobenzoesäure. — *p-Methylhippursäurenitril*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$, aus 15 g Aminoacetonitrilsulfat in 30 ccm W. und 13 g p-Toluylsäurechlorid in 25 ccm Bzl. bei Ggw. von NaOH. Ausbeute: 9 g. Flache Nadeln aus W.; F. 153°; l. in A., Eg., Bzl., schwerer in Ä., Lg. — Wurde von alkoh. HCl zu *p-Methylhippursäureester*, $C_{12}H_{15}O_3N$, verseift; F. 71°; ll. in h. W., A., Ä., Lg. — Aus 15 g Sulfat in 25 ccm W. und 14 g Phenacetylchlorid in 25 ccm Bzl. ergaben sich 11 g *Phenacetursäurenitril*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$; derbe Nadeln; F. 90,5°; wl. in h. W. — Der Phenacetursäureäthylester, $C_{12}H_{15}O_3N$ (Nadeln; F. 82°), liefs sich durch gelindes Erwärmen mit 10%ig. NaOH leicht verseifen, während sd. konz. Alkali in Phenylessigsäure und Glykokoll spaltete. Die *Phenacetursäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot$

$CH_2 \cdot COOH$, kristallisiert aus verd. A. oder W. in Blättchen, welche bei 136° schm. und in Lg. fast unl. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1646—49. 23/5. [12/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

S. P. L. Sörensen, *Studien über Aminosäuren.* Vf. hat auf die Phtalimidrk. von S. GABRIEL zu einer allgemeinen Methode zur Darst. von amidierten Mono- und Dicarbonsäuren, sowie von Diaminosäuren erweitert; dieselbe beruht auf der *Umsetzung geeigneter Halogenverbb. mit dem Na-Salz des Phtalimidomalonesters und darauf folgenden Verseifung und Abspaltung von Phtalsäure, sowie CO_2.*

Phtalimidomalonsäurediäthylester, $(C_2H_5 \cdot OOC)_2 \cdot CH \cdot N\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$. Man erwärmt Brommalonsäureester mit etwas mehr als der berechneten Menge Phtalimidkalium im Ölbad auf 100—120° bis zum Eintritt der Rk., die ohne weitere Wärmezufuhr sich dann von selbst vollzieht. Nach dem Erkalten entzieht man dem Rk.-Prod. KBr und unverändertes Phtalimid-K durch H_2O und kristallisiert den festen Rückstand erst aus Benzol, dann aus A. um. Ausbeute 80%. Farblose unregelmäßige mikroskopische Prismen, F. 73,8—74°, ll. in Benzol, $CHCl_3$, Essigäther, Aceton u. h. A., l. in CS_2 u. Ä., wl. in A., PAe. u. H_2O. NaOH verseift mit großer Leichtigkeit zu der noch nicht näher untersuchten *Tricarbonsäure*, $(COOH)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. — *Na-Phtalimidomalonsäurediäthylester*, $(C_2H_5OOC)_2CNa \cdot N\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$, aus dem Ester und einer alkoh. Lg. von Na-Alkoholat und nachherigem Erhitzen im Vakuum auf 130—140°, da nur die alkoholfreie Verb. zum doppelten Austausch in befriedigender Weise befähigt ist.

2. *Phenylalanin.* Zunächst wird durch sechsstündiges Kochen von Na-Phtalimidomalonester mit überschüssigem Benzylchlorid *Benzylphtalimidomalonester*, $(COOC_2H_5)_2 \cdot C\langle^{CH_2 \cdot C_6H_5}_{N\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4}$, bereitet. F. 105—106° nach vorherigem Sintern, aus A. farblose tetraedrische Prismen. Ausbeute 70—75%. — Durch $1^1/_2$stündiges Erwärmen mit fünffach n. NaOH erhält man die dreibasische *Phtalaminbenzylmalonsäure*, $(COOH)_2 \cdot C\langle^{CH_2 \cdot C_6H_5}_{NH—CO \cdot C_6H_4—COOH}$, die aus dem zunächst gebildeten Na-Salz durch Übersättigen mit HCl als bald erstarrendes Öl gefällt wird. F. 160—165° unter Zers.; Ausbeute 82%. — Beim Kochen von Phtalaminobenzylmalonsäure mit konz. HCl erfolgt bald Lsg. unter CO_2-Entw., u. nach nochmaligem Zusatz von HCl ist innerhalb 3 Stdn. die völlige Spaltung erreicht. Man verdampft zum Sirup und zieht aus diesem durch wenig eiskaltes H_2O *HCl-Phenylalanin* aus, das durch Zerlegung mit NH_3 80% der Theorie an *i-Phenylalanin* (F. 271—273°) liefert.

3. *α-Aminoadipinsäure.* Zunächst wird aus dem von S. GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1771 [1890]) dargestellten γ-Chlorbutyronitril und Na-Phtalimidomalonester durch drei- bis vierstündiges Erhitzen auf 160—165° *Butyronitrilphtalimidomalonester*, $(C_2H_5 \cdot OOC)_2 : C\langle^{(CH_2)_3 \cdot CN}_{N\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4}$, bereitetet, der nach Verdampfen des überschüssigen Chlorids und Entfernung des gebildeten NaCl mit h. H_2O alsbald kristallisiert. Aus A. farblose Kristalle, die aus einem Gemisch von Lamellen, Pyramiden und Prismen bestehen. Das Nitril schmilzt bei 91°. Ausbeute 70—75%; ll. in Benzol, $CHCl_3$, Aceton, Essigester und h. A.; l. in Ä. und Lg., wl. in k. A., PAe. und H_2O. — Durch Erwärmen mit wss. Alkali wird diese Verb. unter NH_3-Entw. zur *Tetracarbonsäure*, $(COOH)_2 : C\langle^{(CH_2)_3—COOH}_{NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH}$ verseift, die Vf., ohne sie zu isolieren, mit konz. HCl behandelt hat, wodurch sie

die gewünschte Spaltung erleidet. Von dem in HCl wl. NaCl und der gebildeten Phtalsäure wird abfiltriert, und aus dem Filtrat, das HCl-Aminoadipinsäure enthält, die freie S. so isoliert, daſs dasselbe zur Hälfte mit NH_3 neutralisiert und dann mit der anderen Hälfte vereinigt wird:

$$COOH_2)_3—CH\cdot NH_2—(CH_2)_3—COO\cdot NH_4 + \begin{matrix} COOH\cdot CH\cdot NH_2(CH_2)_3\cdot COOH \\ | \\ HCl \end{matrix} =$$
$$NH_4Cl + COOH—CH\cdot NH_3—(CH_2)_3—COOH.$$

Bei der Umkristallisation aus H_2O scheidet sich die Aminoadipinsäure oberhalb 20° kristallwasserfrei, bei 0° mit 1 Mol. H_2O ab, während in dem Intervall 0—20° Gemische beider Formen auskristallisieren; deshalb erfolgt die Reinigung am besten durch Lsg. in titriertem NH_3 und Ausfällung mit titrierter HCl oder umgekehrt.

Wasserfreie α-Aminoadipinsäure, $COOH—(CH_3)_3—CH\cdot NH_2—COOH$, kristallisiert in Lamellen, die u. Mkr. blätterige Struktur zeigen. F. 204—206° (korr.). — *Wasserhaltige α-Aminoadipinsäure*, $COOH—(CH_3)_3—CH\cdot NH_2\cdot COOH + H_2O$, schmilzt einige Grade niedriger als das Anhydrid; sie bildet feine Körper, die aus mikroskopischen Nädelchen bestehen. Beide SS. wl. in A. u. Ä., das Hydrat löst sich bei 19—20° in 240 Tln., das Anhydrid in 450 Tln. H_2O. — *Benzoyl-α-aminoadipinsäure*, $COOH—(CH)_2\ 3\text{-}CH<^{NH\cdot COC_6H_5}_{COOH}$, erhielt Vf. nur einmal zufällig bei der Spaltung von partiell mit Na reduziertem Butyronitrilphtaliminomalonester. Nach der zuvor beschriebenen Abscheidung von NaCl und Phtalsäure restiert eine Lsg. der Chlorhydrate von Aminoadipinsäure und α-ε-Diaminocapronsäure (*i*-Lysin), die in der gewöhnlichen Art benzoyliert wurde. Durch die geringe Löslichkeit in A. konnte das gesuchte Benzoat leicht von der ll. Lysursäure getrennt werden. Es bildet farblose, mikroskopische Prismen vom F. 184° (korr.).

Für die Darst. der von M. Jaffé entdeckten und von E. Fischer synthetisch erhaltenen *α-δ-Diaminovaleriansäure* ist Vf.'s Methode besonders geeignet, die natürlich hier wie in allen Fällen die *i*-Form ergibt. Das Ausgangsmaterial bildet der *Phtalimido-γ-phtalimidopropylmalonester* (s. nebenstehende Formel), der durch vierstündiges Erhitzen von γ-Brompropylphtalimid (S. Gabriel u. Weiner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2671 [1888]) mit Natriumphtalimidomalonsäureester auf 175° entsteht.

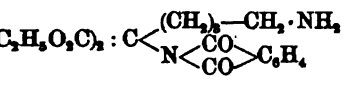
$$(C_2H_5OOC)_2>C<\begin{matrix}(CH_2)_3\cdot N<^{CO}_{CO}>C_6H_4 \\ N<^{CO}_{CO}>C_6H_4\end{matrix}$$

Nach Extraktion des gebildeten KBr mit H_2O wurde das Rk.-Prod. aus A. umkristallisiert, aus dem es in voluminösen, gelblichen Nädelchen vom F. 125° in einer Ausbeute von 75% erhalten wird; ll. in C_6H_5, $CHCl_3$, Aceton, Essigester u. h. A., wl. oder unl. in den übrigen Solvenzien. — Gleich den übrigen beschriebenen Phtalimidoverbb. ist auch dieser Körper durch konz. Halogenwasserstoffsäuren direkt in dem gewünschten Sinne spaltbar, doch wird auch hier die Ausbeute nach vorheriger Aufspaltung mittels Alkali zur Tetracarbsäure besser. Letztere, die Verb. $(COOH)_2:C<^{(CH_2)_3\cdot NH—CO\cdot C_6H_4\cdot COOH}_{NH—CO—C_6H_4—COOH}$, existiert in zwei Formen, einem in H_2O ll. Hydrat u. einem wl. Anhydrid; nur das erstere läſst sich durch HCl glatt verseifen. — Das Hydrat kristallisiert mit ca. 4 Mol. H_2O und wird erhalten, wenn man das Verseifungsprodukt des Phtalimido-γ-phtalimidpropylmalonesters mit HCl ganz schwach unter starker Kühlung ansäuert. Ausbeute 92,5%. Wl. in k. H_2O, ll. in h. H_2O und A. Über H_2SO_4 verliert die Substanz in vacuo W., das an der Luft wieder aufgenommen wird; F. unter Schäumen bei 101—106°, resp. des getrockneten Prod. bei 125°. — Das Anhydrid entsteht nicht durch einfache Entwässerung in vacuo, sondern durch Übersättigung des Verseifungsprod. mit HCl ohne Kühlung; weiſses Kristallpulver, F. 192—193° (korr.) nach vorherigem

Sintern bei 190°. Unl. selbst in h. H_2O, aber l. in h. A. Durch Lsg. in NaOH und genaue Ausfällung unter Kühlung läfst sich das Anhydrid ins Hydrat verwandeln.

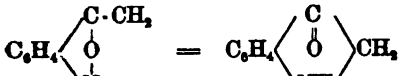
Zur Darstellung von Diaminovaleriansäure wird der Phtalimido-*γ*-propylphtalimidmalonester mit NaOH verseift und in der Kälte mit HCl neutralisiert. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade findet dann eine ein- bis zweistündige CO_2-Entw. statt, nach deren Beendigung dann unter Zus. von konz. HCl die Abspaltung der Phtalsäure zu Ende geführt wird. Nach Abtrennung der letzteren und des gebildeten NaCl mittels konz. HCl wird die resultierende Lsg. von HCl-Diaminovaleriansäure mit Alkali u. Benzoylchlorid in *i-Ornithursäure* (*i*-Dibenzoyldiaminovaleriansäure) übergeführt, in allen Stücken identisch mit E. FISCHER's synthetischem Prod. durch partielle Verseifung mittels HCl von 20% wurde hieraus nach den Angaben von M. JAFFÉ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 408 (1878)] die *i-Monobenzoyldiaminovaleriansäure* erhalten, u. aus dem völlig gespaltenen Benzoat die Isocyanverb., sowie deren Hydantoin mit den FF. 192°, resp. 194—195°.

Die *i*-Form des Lysins, die E. FISCHER u. WEIGERT inzwischen synthetisiert haben, erhielt Vf. nach seiner Methode gleichfalls, wenn auch die Ausbeute zu wünschen liefs. Die Verbindung entsteht durch Reduktion des zuvor beschriebenen Butyronitrilphtalimidomalonesters mittels Na in alkoh. Lsg. zu der Verb.:



die durch konz. HCl unter Abspaltung von CO_2 u. Phtalsäure in *i-α-ε-Diaminocapronsäure* übergeführt wird; letzteres wird dann durch successive Verwandlung in Phosphorwolframat und Pikrat gereinigt. — Zum Schlufs berichtet Vf. über vergebliche Verss. zur Darst. von *Diaminoessigsäure*, deren Existenz inzwischen auch bekanntlich von WILLSTÄTTER in Zweifel gezogen ist. (Compt. rend. des travaux du Laboratoire de Carlsberg. Kopenhagen. **6**. 1—63. Sep. v. Vf.) NEUBERG.

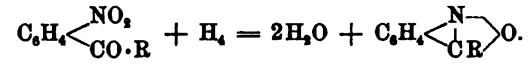
Eug. Bamberger u. **Franz Elger**, *Über die Reduktion des o-Nitroacetophenons — ein Beitrag zur Kenntnis der ersten Indigosynthese.* (VI. Mitteilung über Anthranil.) Wie von CAMPS (PFLÜGER's Arch. **240**. 423; C. **1902**. II. 939) gefunden wurde, entsteht bei der Reduktion von o-Nitro- zu o-Aminoacetophenon als Zwischenprod. ein küpenartig riechendes Öl, welches durch starke Erhitzung in Indigo übergeführt werden kann. CAMPS hielt dieses Öl zuerst für o-Hydroxylaminoacetophenon und später für *o,o-Diacetohydrazobenzol*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Die Vff. haben nun gefunden, dafs der Verb. die Formel C_8H_7ON zukommt, und dafs sie als *Methylanthranil* (I.) aufzufassen ist. Die Verb. besitzt nicht nur einen an Anthranil erinnernden Geruch, ist wie dieses mit Dampf leicht flüchtig, in rauchender HCl l., sondern bildet auch wie Anthranil mit $HgCl_2$ ein leicht zerlegbares, kristallinisches Additionsprod. Bei der durch Erhitzung erfolgenden Umwandlung in Indigo tritt, was CAMPS übersehen hat, auch *Indoxyl* auf; es erfolgt offenbar eine Umlagerung des Methylanthranils im Sinne der nebenstehenden Gleichung u. erst durch Oxydation des Indoxyls bildet sich Indigo. Die von CAMPS durch Behandeln von Methylanthranil mit Natriumnitrit und konz. HCl dargestellte *Verb.* vom F. 101—102° haben die Vff. als ein *Additionsprod. des Methylanthranils*, $C_8H_7ONCl_2$, erkannt; dasselbe kann einfacher durch Einw. von Chlor auf Methylanthranil dargestellt werden. Es oxydiert KJ bei Ggw. von Essigsäure zu Jod und geht sehr leicht — schon durch h. W. — in *Monochlormethylanthranil* (II.) über. — Neben dem Dichlorid entsteht bei der Einw.



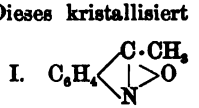
von Nitrit und konz. HCl auf Methylanthranil das *Diazoniumchlorid des o-Aminoacetophenons*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl$.

Die Entstehung von Anthranil aus o-Nitrobenzaldehyd u. von Methylanthranil aus o-Nitroacetophenon sind voraussichtlich nur als Einzelfälle einer allgemeinen Rk. zu betrachten, welche der Gleichung entspricht:

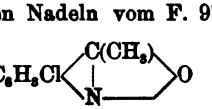
$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CO \cdot R\end{matrix} + H_4 = 2H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}N\\|\\CR\end{matrix}>O.$$



Methylanthranil, C_8H_7ON. Darst. In die schwach erwärmte Lsg. von 5 g rohem, etwa 10% Metaverb. enthaltendem Orthonitroacetophenon in 15 g Eg. werden 5 g Stanniol so eingetragen, daſs die Fl. nach einiger Zeit ins Sieden gerät. 20 solcher Portionen werden vereinigt, die S. zunächst mit Ätzlauge zum Schluſs mit Soda neutralisiert und dann wird mit Dampf destilliert. Das übergehende Öl wird in Ä.-Lsg. getrocknet u. dann bei 16 mm Druck destilliert. Man erhält 48,5 g Methylanthranil. Wasserhelles Öl. Kp_{10}. 110,5—111°; erstarrt im Kältegemisch zu weiſsen Nadeln. Verb. mit Quecksilberchlorid, $C_8H_7ON + 1^1/_2HgCl_2$. Weiſse Nadeln. F. 169,5°; ll. in h. A., h. Bzl., wl. in k. W., k. Bzl. — *Methylanthranildichlorid*, $C_8H_7ONCl_2$. Prismen aus PAe. F. 101—101,5°; sll. in A., Aceton, Bzl., Chlf., Ä., h. Eg., wl. in k. PAe. Kocht man das Dichlorid mit W., so tritt zunächst eine wie Indigo aussehende Blaufärbung ein, kocht man indessen weiter, so verändert sich das Aussehen der Fl. Wird jetzt mit Dampf destilliert, so hinterbleibt im Destillierkolben ein grünschwarzes, alkalilösliches Pulver (welches also kein Indigo sein kann), und mit den Wasserdämpfen geht *Monochlormethylanthranil* II.) über. Dieses kristallisiert aus PAe. in weiſsen Nadeln vom F. 97,5—98°; ll.



$$\text{I.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}C \cdot CH_3\\|\\N\end{matrix}>O \qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_3Cl<\begin{matrix}C(CH_3)\\|\\N\end{matrix}>O$$



in organ. Mitteln auſser PAe.; l. in konz. HCl. Beim Erhitzen entsteht ein blaues Sublimat (Dichlorindigo). Verbindung von Monochlormethylanthranil mit $HgCl_2$, $C_8H_6ONCl + 1^1/_2HgCl_2$, weiſse Nadeln, F. 183,5°, ll. in h. A., zl. in h. Lg.

m-Azoxyacetophenon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, wird als Nebenprod. erhalten, wenn man rohes, Metaverb. enthaltendes Orthonitroacetophenon mit Zinkstaub u. Salmiak reduziert. Fast farblose Nadeln. F. 137,5°, ll. in h. A., zl. in h. Lg.

Azokörper aus diazotiertem o-Aminoacetophenon und β-Naphtol, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Rote Nadeln aus Eg. F. 198,5—199°; ll. in h. Eg., zl. in h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1611—25. 23/5. [11/5.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

J. Boes, *Über Teerstyrole.* Nach Ansicht des Vf. ist die beim technischen Hydrinden und Teertetrahydronaphtalin auftretende nachträgliche Färbung und Harzabscheidung mit auf die von ihm konstatierte Ggw. von Styrolhomologen im Teer zurückzuführen. (Apoth.-Ztg. **18**. 337. 23/5.) DÜSTERBEHN.

J. W. Brühl, *Neuere Versuche über Kampfocarbonsäure.* (VII. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1305; C. **1903**. I. 1224.) Wie der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4030. 4113; C. **1903**. I. 80. 82) schon mitgeteilt hat, ergaben alle Versuche, *o*-C-acylierte Kampfocarbonsäureester darzustellen, lediglich *O*-Acylprodukte, während mit Benzolsulfochlorid o-Chlorkampfocarbonsäureester, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CCl \cdot COOR\\|\\CO\end{matrix}$, erhalten wurden. — Um nun zu erfahren, ob an Stelle des Chlors auch die schwereren anorganischen Radikale Brom und Jod einzuführen

wären, wurde die vorliegende Arbeit ausgeführt; ihr Resultat ist ein positives, und es gelang ferner, worüber noch berichtet werden soll, mit Hilfe der GRIGNARD'schen Rk. die Halogene gegen organische Acyle auszutauschen. — I. Ester der o-Brom- und o-Jodkampfocarbonsäure. Zur Gewinnung des *o-Bromkampfocarbonsäureamylesters*, $C_{16}H_{25}O_3Br$, wird eine Lsg. von 15 g kampfocarbonsaurem Amyl in 60 g Chlf. tropfenweise mit der berechneten Menge Brom versetzt und kurze Zeit belichtet. Ausbeute: 97,2% der Theorie. Öl; Kp_{12}. 193,5—194,5°; färbt sich nicht mit $FeCl_3$; beim zweistündigen Kochen der Benzollsg. mit Na-Methylat wurde das Halogen fast quantitativ gegen H ausgetauscht. — Der sehr zers. *o-Jodkampfocarbonsäureamylester* wird am besten in wss. Lsg. dargestellt, indem man 1,33 g kampfocarbonsaures Amyl unter Kühlung mit Eisw. mit 5 ccm $^1/_{10}$ n.-NaOH und so viel Methylalkohol versetzt, daſs Lsg. eintritt, dann eine methylalkoh. Lsg. von 1,27 g Jod hinzutropft und mit W. ausfällt; schweres Öl, das durch Schütteln mit Hg farblos wird, sich aber rasch wieder bräunt. — Der *o-Bromkampfocarbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{17}O_3Br$, wird am besten aus Na-Kampfocarbonsäuremethylester und Jod in gekühltem Bzl. bereitet, da in wss. Lsg. die Ausbeute wegen partieller Verseifung des Prod. geringer ist. Zu gefiederten Aggregaten vereinigte Blättchen aus 80%ig. A.; F. 64—66°. — Der ebenfalls in wss. Lsg. hergestellte *o-Jodkampfocarbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{17}O_3J$, fällt aus Eg. von 0° auf Zusatz von W. in glänzenden, hellgelben Schüppchen aus; F. 71—72°; mit gelber Farbe ll. in AA., Eg., Bzl., rauch. HCl u. konz. H_2SO_4; mit Wasserdampf nahezu unzers. flüchtig. Verss., aus diesem relativ beständigen Ester durch Verseifung zu der auf anderem Wege nicht zugänglichen o-Jodkampfocarbonsäure zu gelangen, schlugen fehl; mit rauch. HCl bildete sich Kampfocarbonsäure, beim Kochen mit Na-Methylatlsg. ein Gemisch von Kampfocarbonsäuremethylester mit etwas Kampfer u. Kampfocarbonsäure. — Der vorliegende jodierte Ester ist demnach, im Gegensatz zu der entsprechenden jodfreien, namentlich durch alkal. Mittel äuſserst leicht verseifbaren Verb., sehr schwer angreifbar; Jod u. Esteralkyl befestigen sich demnach gegenseitig. Analog verhalten sich die ebenfalls sehr schwer verseifbaren u. sehr beständigen o-Alkylkampfocarbonsäureester. — Die Ausbeute an *o-Jodkampfocarbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{19}O_3J$, beträgt beim Arbeiten in Benzollsg. nur 29%, in wss. Lsg. dagegen 90% der Theorie. Hellgelbe Blättchen aus k. Eg. + W.; F. 42—43°; geruchlos; sehr beständig.

II. Halogenkampfocarbonsäuren. Während die Jodierung der Kampfocarbonsäure in neutraler oder alkal. Lsg. miſslang, lieſs sich die schon von J. DE SANTOS E SILVA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 6. 1092) erwähnte *o-Bromkampfocarbonsäure* quantitativ durch kurzes Belichten oder Erwärmen einer ganz schwach sauren Lsg. von Na-Kampfocarbonat mit Brom erhalten; F. 105—106°.

III. Bromierung u. Jodierung von anderen 1,3-Ketoestersäuren in wss.-alkal. Lsg. Die Beobachtung, daſs manche halogenierte Kampfocarbonsäureester in wss. Lsg. ebenso gut oder besser als in Ä., Bzl. u. anderen nicht dissociierenden Medien dargestellt werden können, hat sich auch beim Acetessigester u. Oxalessigester bestätigt. — Löst man 13 g Acetessigester unter Eiskühlung und Turbinieren in 100 ccm n. NaOH, fügt eine eiskalte Lsg. von 16 g Brom in 160 ccm 50%igem Methylalkohol hinzu, fällt mit W., äthert aus und trocknet, so erhält man 11,4 g einer Fraktion vom Kp_{12}. 101—104°, die aus fast reinem *α-Bromacetessigester*, $CH_3CO \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, besteht. — Analog entsteht bei Anwendung von 2 Mol. Brom der *α,α-Dibromacetessigester*. — Bei der Bereitung des *α-Jodacetessigesters* muſs man dafür sorgen, daſs das leicht zers. Produkt in dem Maſse, wie es sich bildet, sofort ausgefällt wird. Man verd. die Lsg. des Acetessigesters in n. NaOH deshalb von vornherein mit dem dreifachen Vol. Eisw. u. gibt nach dem Zufliefsen der methylalkoh. Jodlsg. noch die gleiche Menge W. und etwas Soda bis zur Ent-

färbung hinzu. Es fällt dann ein schweres, in NaOH l. Öl aus, das sich mit $FeCl_3$ tief rot färbt und in äth. Lsg. rasch Jod abgibt. — Ein Dijodacetessigester war nicht erhältlich. — Zur Darst. des *Bromoxalessigesters* arbeitet man am besten in Sodalsg.; der Nachlauf enthält etwas Dibromprod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1722—32. 23/5. [24/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

A. W. Harvey und **A. Lapworth**, *Sulfokampfolencarbonsäure*. Bei der Oxydation der *Sulfokampfolencarbonsäure* (Proceedings Chem. Soc. **18**. 142; C. **1902**. II. 210) mit $KMnO_4$ wird Oxalsäure nicht gebildet; das Reaktionsprod. besteht fast ausschliefslich aus solchen SS., die sich aus einer stark angesäuerten wss. Lsg. durch Ä., Essigester oder Aceton nicht entfernen lassen, u. stellt vermutlich ein Gemisch von Sulfosäuren dar; daneben wurden geringe Mengen einer flüchtigen Fettsäure, möglicherweise Essigsäure, entdeckt. Schmilzt man das Oxydationsprod. vorsichtig mit KOH, so erhält man ein Gemisch von Carbonsäuren, in welchem hauptsächlich α,α-Dimethylglutarsäure enthalten ist. — Aus der l. c. beschriebenen Sulfocarbonsäure, $\overline{O \cdot SO_2 \cdot C_9H_{14}Br \cdot CO_2H}$, lassen sich mit Hilfe der FISCHER'schen Methode leicht ein Methylester, $\overline{O \cdot SO_2 \cdot C_9H_{14}Br \cdot CO_2CH_3}$, F. 192—193°, und ein Äthylester, $\overline{O \cdot SO_2 \cdot C_9H_{14}Br \cdot CO_2C_2H_5}$, F. 101—102°, gewinnen; die Carboxylgruppe haftet also an einem wasserstoffhaltigen C-Atom.

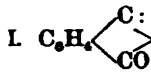
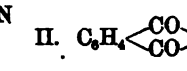
Aus dem Angeführten geht hervor, erstens, dafs bei der B. der Sulfokampfolencarbonsäure aus α-Bromkampfer Spaltung zwischen der Carboxylgruppe und dem Trimethylcyklopentankern stattfindet, zweitens, dafs die S. nicht die Gruppe $:C:CH \cdot CO_2H$, sondern wahrscheinlich die Gruppe $:C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ enthält, und drittens, dafs sie trotz ihrer optischen Aktivität, die vielleicht der Ggw. der Sulfogruppe zuzuschreiben ist, sich nicht von der α-, sondern von der β-Kampfolensäure ableitet. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 148—49. 29/5. [20/5.*].) HENLE.

Max Bamberger und **Heinrich Renezeder**, *Zur Kenntnis der Überwallungsharze*. VIII. Abhandlung. *Oxydation von Lariciresinol*. Unterwirft man *Tetracetyllariciresinol*, $C_{17}H_{13}(OCH_3)_3(OCOCH_3)_4$, in Eisessiglsg. der Oxydation mit der gleichen Gewichtsmenge CrO_3, so resultiert als Oxydationsprod. eine *Verbindung* von der Zus. $C_{17}H_{12}O_3(OCH_3)_3(OCOCH_3)_4$, weifse Nadeln aus A., F. 140—141°, zwl. in abs. A., unl. in k. KOH. — Bei der Verseifung mit alkoh. KOH liefert dieser Körper eine *Verb.* $C_{17}H_{10}O(OCH_3)_3(OH)_2$, Kristalle aus A., F. 180—181°, l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in verd. KOH unter B. eines weifsen, kristallinischen K-Salzes. Die Substanz wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ rot, durch konz. HCl u. H_2SO_4 intensiv blutrot gefärbt; ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. reduziert sie schon in der Kälte unter Spiegelbildung; sie ist ferner aufserordentlich lichtempfindlich u. färbt sich am Sonnenlicht in kurzer Zeit dunkelrot. Sie liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat, $C_{17}H_{10}O(OCH_3)_3(OCOCH_3)_2$ und mit Dimethylsulfat einen Dimethyläther, $C_{17}H_{10}O(OCH_3)_4$; ersteres kristallisiert in weifsen, in KOH unl. Nadeln vom F. 168°, letzterer wird aus alkoh. Lsg. durch Zusatz von PAe. in irisierenden, bei 131° schm. Nadeln gewonnen, die in k. und h. KOH unl. sind und in alkoh. Lsg. durch konz. HCl intensiv rot gefärbt werden. (Monatshefte f. Chemie **24**. 209—17. 18/5. [12/2.*] Wien. Lab. f. allgem. Chemie an d. k. k. techn. Hochschule.) HENLE.

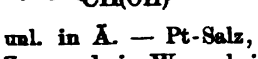
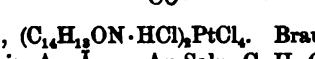
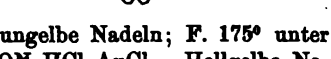
John Cannell Cain, *Die Diazoreaktion in der Diphenylreihe. Teil I. Über Dianisidin und 3,3'-Dichlorbenzidin*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1903**. I. 1414.) Die aus 3,3'-Dichlorbenzidin durch Diazotieren und Kochen zu gewinnende *Verbindung* $C_{24}H_{12}O_3Cl_4$ ist ein rotbraunes, amorphes Pulver, das in SS. und Alkalien wie auch in W., A., Ä. und anderen Lösungsmitteln unl. ist u.

beim Erhitzen allmählich, ohne zu schm., verkohlt und verbrennt. Mit HJ liefert es blafsgelbe, amorphe Additionsprodd., deren Zus. von den Konzentrationsbedingungen abhängt; mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Additionsprod. von der Zus. $C_{24}H_{12}O_3Cl_4 + C_4H_6O_3$, das heller gefärbt ist als die ursprüngliche Verb., aber ebenso wie diese durch Unschmelzbarkeit u. Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausgezeichnet ist. — *4,4'-Dioxy-3,3'-dichlordiphenyl*, $C_{12}H_8O_2Cl_2$, kristallisiert aus W. in weifsen Nadeln, ist ll. in Alkalien u. aus dieser Lsg. durch SS. wieder fällbar, wl. in h. W., sll. in A., Ä. und scheint identisch zu sein mit einer der von SCHMIDT und SCHULTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 490; LIEBIG's Ann. **207**. 334) aus γ-Diphenol u. PCl_5 dargestellten Prodd. — Die beim Kochen des Diazoniumsalzes aus Dianisidin resultierende *Verbindung* $C_{14}H_{12}O_4$ ist ebenso wie das entsprechende Dichlorbenzidinderivat dunkelbraun gefärbt, unschmelzbar und unl. in Alkalien u. den gebräuchlichen Lösungsmitteln; mit HJ liefert sie ein hellbraunes, mit Essigsäureanhydrid ein rotbraunes Additionsprod. (J. Chem. Soc. London **83**. 688—92. Juni. Municipal Technical School. Bury. Lancashire.) HENLE.

Hermann von Huber, *Über Pyrophtalon und seine Derivate.* Durch Kondensation von Pikolin, bezw. Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid + $ZnCl_2$ haben JACOBSEN und REIMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1082. 2603) das Pyro-, bezw. Chinophtalon erhalten; diese beiden Prodd. färben Wolle und Seide gelb, u. zwar das Chinaldinderivat so intensiv und lichtecht, dafs es als „Chinolingelb" technische Verwendung gefunden hat. EIBNER u. LANGE (LIEBIG's Ann. **315**. 303; C. **1901**. I. 948; vgl. auch EIBNER u. SIMON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2303; C. **1901**. II. 485) weisen dem Chinophtalon Formel I. zu; demgemäfs mufs dem von EIBNER u. MERKEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2297; C. **1902**. II. 874) aufgefundenen Isochinophtalon die symm. Formel II. zukommen. — Auch durch Kondensation von

I.  II.  III.

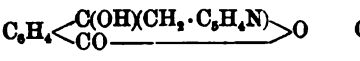
α-Pikolin (Kp. 128—132°) mit Phtalsäureanhydrid kann man zu zwei isomeren Pyrophtalonen gelangen. — Zur Darst. des *symm. Pyrophtalons* (III.) erhitzt man am besten äquimolekulare Mengen der Komponenten mit wenig $ZnCl_2$ mehrere Stunden auf 200°. Gelbe Blättchen aus A.; F. 260° unter Zers. — Gab bei fünfstündiger Einw. von Zinkstaub + Eg. ein unter 10 mm Druck gröfstenteils bei 140—160° sd. öliges Prod., welches sich durch Darst. der folgenden Salze als der *sekundäre Alkohol* IV. charakterisieren liefs. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}ON \cdot HCl$. Nädelchen; F. 72°; wl. in W., A.; unl. in Ä. — Nitrat. Spiefse; F. 135°; ll. in W., A.;

IV.  V.  VI. 

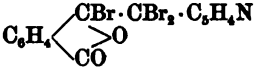
unl. in Ä. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{13}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Braungelbe Nadeln; F. 175° unter Zers.; wl. in W.; unl. in A., Ä. — Au-Salz, $C_{14}H_{13}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln; F. 146—147°; l. in h. A.; unl. in W., Ä. — Hg-Salz, $C_{14}H_{13}ON \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Nadeln; F. 172°; l. in sd. A.; unl. in W., Ä. — Pikrat, $C_{14}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln; F. 126°; ll. in W., A.; unl. in Ä. — Benzoylverb., $C_{21}H_{17}O_2N$. Nädelchen aus Ä.; F. 36—37°. — *Jodmethylat.* Dunkelrote Nädelchen; F. 130°; l. in A., unl. in W., Ä.; zers. sich rasch. — Durch mehrstündiges Erwärmen mit alkoh. Kali wird das Pyrophtalon zum K-Salz (rote Nädelchen aus A.) der *Ketonsäure* $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$ aufgespalten, welches beim Kochen mit verd. HCl das Pyrophtalon zurückliefert. — Das *Isopyrophtalon* (V.) läfst sich durch fünfstündiges Erhitzen von 20 g α-Pikolin mit 15 g Phtalsäureanhydrid und wenig

$ZnCl_2$ im Rohr auf 230° erhalten. Orangegelbe Blättchen aus Eg. u. A.; F. 280°; in A. viel leichter l. als das Isomere; gibt mit konz. HCl einen roten Nd., mit konz. H_2SO_4 eine dunkelrote Färbung. — Läßt man Phtalylchlorid auf α-Pikolin in trockenem Bzl. reagieren, so bildet sich das ölige *chlorhaltige Zwischenprod.* VI., dessen Pt- u. Au-Salz (gelbe Nadeln) sich beim Trocknen zers., während das Chlorhydrat, $C_{14}H_{10}O_2NCl \cdot HCl$ (blaßgelbe Blättchen; F. 196°; l. in W., A.; unl. in Ä.), beständiger ist. Durch weitere Einw. von Pikolin geht es in Isopyrophtalon über, welches man direkt durch fünfstündiges Erwärmen von 20 g Phtalylchlorid mit 3 Mol.-Gew. α-Pikolin in trockenem Bzl. darstellen kann. — Eine Umwandlung beider Isomeren ineinander gelang nicht. — Als Nebenprod. tritt bei der Darst. der beiden Pyrophtalone in minimaler Menge eine *Verbindung* $C_{14}H_{11}O_3N$ auf, welche das Alkin VII. sein dürfte; gelbe Blättchen aus wenig A.; F. 180°; sll. in h. W. — Von Zinkstaub + Eg. wird Isopyrophtalon zu einer *Verbindung* $C_{14}H_{13}ON$ reduziert, die wahrscheinlich der *primäre Alkohol* $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_5H_4N$ ist; gelbes Öl, das intensiv wie frische Schnittbohnen riecht; unl. in W.; ll. in A., Ä. — Chlorhydrat. Gelbe, sich rasch zers. Flocken. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{13}ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Braune Nädelchen; F. 188°; wl. in Ä., W. — Au-Salz, $C_{14}H_{13}ON \cdot KCl \cdot AuCl_3$. Goldgelbe Blätter; F. 140°; l. in A.; unl. in W., Ä. — Hg-Salz, $C_{14}H_{13}ON \cdot KCl \cdot HgCl_2$. Nadeln; F. 167°; wl. in W., A.; unl. in Ä. — Pikrat, $C_{14}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$.

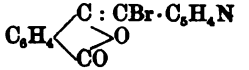
VII.



VIII.



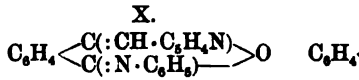
IX.



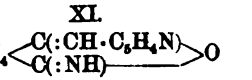
Gelbe Blättchen; F. 134°; l. in A., wl. in W., unl. in Ä. — Auf Zusatz von Brom zu einer Eg.- oder Chlf.-Lsg. des Isopyrophtalons fällt das labile *Tribromid* (VIII.) aus; gießt man das Filtrat von dieser ziegelroten, bei 285° schm., leicht Brom abgebenden Substanz in Eisw. ein oder kristallisiert das Tribromid rasch aus A.-Chlf. um, so scheidet sich das *Monobromderivat* (IX.) in glitzernden, hellgelben Blättchen vom F. 153° ab. — Mit Stickstoffdioxyd vereinigt sich das Isopyrophtalon in Eg. zu weißen, an der Luft zerfließlichen Nadeln eines *Dinitroderivates;* mit salpetriger S. (aus As_2O_3 + HNO_3) bildet sich dagegen ein *Mononitroprodukt*, $C_{14}H_8O_4N_2$; Nädelchen; F. 199°; ll. in A., Ä.; wl. in W.

Während Pyrophtalon sich gegen Hydroxylamin u. Phenylhydrazin indifferent verhält u. beim Erwärmen mit Anilin lediglich *Phtalanil* ergibt, reagiert die Ketogruppe des Isopyrophtalons glatt unter B. des Oxims, Phenylhydrazons u. Anils. — *Isopyrophtalonoxim*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Gelbe Blättchen; F. 240°; ll. in A.; unl. in Ä., W. — *Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{15}ON_3$. Hellbraune Blättchen mit $2H_2O$ aus Essigsäure + W., die bei 123° sintern und bei 127° schm.; ll. in h. W.; wl. in A.; unl. in Ä. — *Isopyrophtalonanil* (X.), durch Erhitzen von V. mit Anilin + $ZnCl_2$ erhältlich; granatrote Nadeln; F. 185°; ll. in h. A.; unl. in W., Ä., Chlf.; wird von verd. SS. leicht gespalten. — Den beiden Phtalonen entsprechen zwei Pyrophtaline, welche aus Isopyrophtalon + alkoh. NH_3, bezw. aus Phtalimid u. α-Pikolin synthetisiert

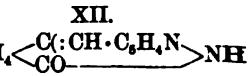
X.



XI.



XII.



werden können. — *α-Pyrophtalin* (XI.) bildet sich durch achtstündiges Erhitzen von Isopyrophtalon mit bei 0° gesättigtem alkoh. NH_3 auf 200° in reichlicher Menge; feuerrote Nädelchen aus A.; F. 185°; ll. in A., Eg., Chlf., Ä.; wl. in W.; gibt kein Oxim oder Phenylhydrazon; wird von sd. verd. SS. leicht in Isopyrophtalon zurückverwandelt. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl$. Orange Nadeln; F. 261° (unscharf); ll. in A.; wl. in W.; unl. in Ä. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rot-

gelbe Nadeln; F. 222° unter Zers.; l. in A.; unl. in W., Ä. — Tl-Salz, $(C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl)_2TlCl_3$. Rötliche Nädelchen; F. 180°; ll. in A.; unl. in W., Ä. — Au-Salz, $C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nädelchen; F. 195° (sintert bei 190°); l. in A.; unl. in W., Ä. — Hg-Salz, $C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Rote Nädelchen; F. 250° unter Zers.; ll. in A.; wl. in W.; unl. in Ä. — Pikrat. Braune Nadeln; F. 226°; l. in A.; unl. in W., Ä.; zers. sich bald. — *β-Pyrophtalin* (XII.) entsteht durch fünfstündiges Erhitzen von *α*-Pikolin mit Phtalimid u. etwas $ZnCl_2$ im Rohr auf 230° oder durch Verschmelzen im offenen Gefäfs bei 160° und Lösen des Prod. in konz. Schwefelsäure. Gelbe Blättchen aus A.; F. 255°; ll. in A., Eg., Chlf.; unl. in W., Ä.; geht erst durch mehrstündiges Kochen mit konz. HCl in Isopyrophtalon über; es gelang nicht, das *α*-Pyrophtalin in das *β*-Derivat oder umgekehrt zu verwandeln. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl$. Hellgelbe Blättchen; F. 208°; l. in A.; unl. in W., Ä. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln; F. 210°; l. in A.; unl. in W., Ä. — Tl-Salz, $(C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl)_2TlCl_3$. Hellgelbe Nadeln; F. 203°; ll. in A.; wl. in W.; unl. in Ä. — Au-Salz, $C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nädelchen; F. 212°; l. in A.; unl. in W., Ä. — Hg-Salz, $C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Weifsgelbe Nadeln; F. 220°; ll. in A.; wl. in W.; unl. in Ä. — Sulfat, $C_{14}H_{10}ON_2 \cdot H_2SO_4$. Dottergelbe Nädelchen; F. 182—183°; wl. in W., A.; unl. in Ä. — Die Kondensation von *Succinimid* oder *Bernsteinsäureanhydrid* mit *α*-Pikolin gelang nicht, da entweder gar keine Einw. oder aber gänzliche Zers. eintrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1653 bis 1666. 23/5. [6/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

G. Tattersall und **F. S. Kipping**, *Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten. Teil IX. Derivate des d-l-Methylhydrindamins und des d-l-neo-Methylhydrindamins. Isomere Salze vom Typus $NH_3R_1R_2$.* (Vgl. KIPPING, Proceedings Chem. Soc. **18**. 209. 211; C. **1903**. I. 86. 87.) Das durch Reduktion von Methylhydrindoxim zu gewinnende *β-Methyl-α-hydrindamin* hat sich in die beiden äufserlich kompensierten Basen, aus denen es zusammengesetzt ist, spalten lassen mit Hilfe von d-Bromkampfersulfosäure, die mit jeder der d-l-Basen ein partiell racemisches Salz bildet. Die äufserlich kompensierte Base, welche in gröfserer Menge zugegen ist, soll *Methylhydrindamin*, die andere *neo-Methylhydrindamin* genannt werden. Das Bromkampfersulfonat des Methylhydrindamins, $C_{10}H_{13}N \cdot C_{10}H_{14}OBrSO_3H \cdot H_2O$, kristallisiert aus verd. A. in Prismen und schm. wasserfrei bei 160—165°; die Drehung des Salzes ist abnormal, da es in verd. wss. Lsg. $[\alpha]_D = +51{,}5°$ und $[M]_D = +235{,}5°$ zeigt; normaler Weise sollte der Wert für $[M]_D$, da das Salz d-l-Base enthält, gleich dem der Bromkampfersulfosäure, $+270°$, sein. — *Benzoylmethylhydrindamin* schm. bei 151°. — Das Bromkampfersulfonat des neo-Methylhydrindamins, $C_{10}H_{13}N \cdot C_{10}H_{14}OBrSO_3H$, kristallisiert aus A. in durchsichtigen Prismen vom F. 194° und zeigt in verd. wss. Lsg. $[\alpha]_D = +58{,}9°$ und $[M]_D = +269{,}5°$; dieser Wert ist normal, wenn man annimmt, dafs das Salz partiell racemisch ist, was sich auch tatsächlich als richtig erwies. — *Benzoyl-neomethylhydrindamin* schm. bei 169°.

Das Bromkampfersulfonat des d-l-Methylhydrindamins wird durch gewöhnliche fraktionierte Kristallisation nicht gespalten, behandelt man es aber mit einem Gemisch von w. A. und Essigester, so erhält man einen Nd. des Salzes der l-Base, wogegen das Salz der d-Base in Lsg. verbleibt. Das Bromkampfersulfonat des *l-Methylhydrindamins* kristallisiert aus W. in wasserfreien Nadeln, deren ursprünglicher F. 230° beträgt; es zeigt in verd. wss. Lsg. $[\alpha]_D = +45{,}7°$ und $[M]_D = +209{,}4°$. Die freie Base ist in verd. wss. Lsg. linksdrehend; ihr Chlorhydrat kristallisiert aus W. in Nadeln oder Platten und hat $[M]_D = +56°$. — Das Bromkampfersulfonat des *d-Methylhydrindamins* ist äufserlich von dem Salz der l-Base

nicht zu unterscheiden; es hat den ursprünglichen F. 249°, $[\alpha]_D = +71°$ und $[M]_D = +326°$. Die freie Base ist in wss.-alkoh. Lsg. rechtsdrehend.

Da die B. isomerer, partiell racemischer Salze von demselben Typus erwartet wurde, wie sie sich aus Hydrindamin u. d-Bromkampfersulfosäure gebildet hatten, und da solche Isomeren in dem ursprünglichen Salzgemisch nicht gefunden waren, so wurde die Frage ihrer Existenz in der Weise gelöst, daſs man ein jedes der reinen partiell racemischen Salze zersetzte und jedes für sich aus den Komponenten regenerierte. Die Kristallisation der Prodd. ergab keinerlei Anzeichen für die Ggw. irgend welcher Isomeren; man muſs also annehmen, daſs isomere partiell racemische α- und β-Salze des Methylhydrindamins und neo-Methylhydrindamins nicht existieren.

Isomere Salze vom Typus $NH_2R_1R_2$. Unterwirft man das Bromkampfersulfonat des l-Methylhydrindamins der fraktionierten Kristallisation, so steigt der F. der ersten Fraktion nach ca. 20-maligem Umkristallisieren bis zu 236°; das ursprüngliche Salz stellt also ein Gemisch dar. Zers. man nun das reine Salz vom F. 236° und regeneriert es aus derselben Base und derselben S., so erhält man bei der fraktionierten Kristallisation des Prod. Ndd., deren Schmelzpunkte allmählich von 236° bis zu ca. 224° fallen. Die erste und letzte Fraktion unterscheiden sich auch in ihrem Drehungsvermögen; die erste Fraktion (α-l) zeigte $[\alpha]_D = +47°$, $[M]_D = +216°$, die letzte $[\alpha]_D = +41°$, $[M]_D = +188°$. Die Existenz isomerer Salze aus l-Methylhydrindamin u. d-Bromkampfersulfosäure ist hiermit erwiesen Das bei 236° schm. Isomere soll als α-l-Salz, das zweite als β-l-Salz bezeichnet werden, letzteres konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. — Das durch Spaltung des partiell racemischen Salzes gewonnene d-Methylhydrindaminbromkampfersulfonat lieferte, in derselben Weise wie das Salz der l-Base behandelt, aus seinen Komponenten wieder regeneriert und fraktioniert kristallisiert, als erste Fraktion (α-d) eine solche vom F. 262°, $[\alpha]_D = +73°$, $[M]_D = +334°$, während die letzte Fraktion F. ca. 240°, $[\alpha]_D = +67°$, $[M]_D = +307°$ aufwies; auch hier also zeigt sich die Existenz von Isomeren, die als α-d- und β-d-Salz unterschieden werden sollen, aber nur das erstere wurde in reinem Zustande erhalten.

Die ursprünglichen l- u. d-Komponenten sind demnach Gemische und bestehen aus dem α-l- und β-l-, bezw. dem α-d- und β-d-Salz. Durch Mischen gleicher Mengen eines jeden vor dem systematischen Umkristallisieren erhält man das ursprüngliche partiell racemische Salz; mischt man dagegen gleiche Gewichtsmengen des α-l- und α-d-Salzes, so erhält man ein von dem ursprünglichen verschiedenes partiell racemisches Salz; das ursprüngliche partiell racemische Salz kristallisiert in rhombischen Prismen vom F. 160—165° und hat in wss. Lsg. $[\alpha]_D = +51°$, das synthetische partiell racemische Salz kristallisiert in rechtwinkligen Prismen vom F. 206° und hat in wss. Lsg. $[\alpha]_D$ +60°. Das ursprüngliche partiell racemische Salz besteht aus vier Komponenten, dem α-l-, β-l-, α-d- u. β-d-Salz und entspricht dem partiell racemischen β-Salz, das aus d-l-Hydrindamin u. d-Bromkampfersulfosäure erhalten wird. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 145—47. 29/5. [20/5.*].) HENLE.

H. Bucherer, *Zur Kenntnis der beiden isomeren β-Oxynaphtoesulfosäuren L und S. Konstitutionsnachweise mittels der „Sulfitverfahren“.* Bei der Sulfierung der *β-Oxynaphtoesäure* vom F. 216° $C_{10}H_6(OH)^2(CO_2H)^3$ entstehen zwei isomere Monosulfosäuren, von denen die mit L bezeichnete als 2,3,6-Säure, die mit S bezeichnete als 2,3,8-Säure angesehen werden, ohne daſs diese Konstitutionen bisher mit Sicherheit erwiesen waren. Der Vf. hat jetzt diesen Konstitutionsbeweis erbracht, indem er nach dem früher beschriebenen Verf. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 477; C. **1902**. II. 990) mittels Sulfitlsg. die CO_2-Gruppe entfernte und so zu β-Naphtolabkömmlingen bekannter Konstitution gelangte. Der Konstitutionsnachweis wurde für jede der

beiden SS. in dreifacher Weise geführt. Es wurden die β-Oxynaphtoesulfosäuren 1. mittels Bisulfitlsg. in die entsprechenden β-Naphtolsulfosäure, 2. mittels Ammonsulfits bei Ggw. von NH_3 in die entsprechenden β-Naphtylaminsulfosäuren, 3. mittels Bisulfits bei Ggw. von Anilin in die entsprechenden Phenylnaphtylaminsulfosäure übergeführt.

Zur Ausführung der Sulfierung der β-Oxynaphtoes. eignet sich folgende Methode: 50 g β-Oxynaphtoes. werden mit 180 g Schwefelsäure von 67° Bé. 12 Stunden auf 60° erhitzt. (Eine mit W. verd. Probe darf dann an Ä. keine unveränderte S. mehr abgeben.) Man gießt dann in 1 l k. W. Zu der so erhaltenen, ca. 35° w. Lsg. fügt man vorsichtig festes Kochsalz — etwa 100 bis 150 g. Es scheidet sich hierbei zunächst nur das saure Na-Salz der 2,3,6-Säure aus in Form quadratischer Tafeln oder gelber Nadeln. Man beobachtet die durch NaCl bewirkte Ausscheidung unter dem Mikroskop und fährt mit dem Zusatz so lange fort, bis sich dünne weiße Nadeln der 2,3,8-S. auszuscheiden beginnen. Dann saugt man den Nd. ab und bringt im Filtrat durch vermehrten NaCl-Zusatz die 2,3,8-S. zur Abscheidung. Die so erhaltenen beiden Rohprodd. lassen sich durch Umkristallisieren leicht reinigen und in einheitliche Monosulfosäuren überführen.

Die sog. L-Säure $C_{10}H_5(OH)^2(CO_2H)^3(SO_3H)^6$ ist nur in konz. oder 50%ig. Schwefelsäure leichter l. als die S-Säure $C_{10}H_5(OH)^2(CO_2H)^3(SO_3H)^8$; dagegen ist letztere wesentlich leichter l. als die L-Säure: 1. als freie S. in W. oder stark verd. H_2SO_4, 2. als saures Na-Salz $C_{10}H_5(OH)(CO_2H)(SO_3Na)$ in W. oder verd. wss. oder schwefelsaurer NaCl-Lsg., 3. als Calciumsalz in den eingedampften, Gips und überschüssigen Ätzkalk enthaltenden Mutterlaugen und Waschww.

Das saure Na-Salz der 2,3,6-S. kristallisiert in zwei Modifikationen, weiße Quadrate mit etwas nach innen gebogenen Seiten und gelbe flache Nadeln; die farblose Modifikation geht bei Berührung mit W. in die gelbe über; vielleicht entspricht die gelbe der Keto-, die weiße der Enolform. Das Na-Salz der 2,3,8-S. kristallisiert nur in Form weißer dünner Nadeln.

Bei einem Vers., das Sulfierungsprod. der β-Oxynaphtoesäure in der üblichen Weise durch Kalken aufzuarbeiten, machte der Vf. die Beobachtung, daß die 2,3,6-S. in eine selbst in kochendem W. swl. Calciumverb. übergeht (möglicherweise ein Doppelsalz), wodurch die Ausbeuten herabgesetzt werden. Vielleicht sind auch in anderen Fällen solche Ca-Verbb. in den Gipsrückständen bisher unerkannt geblieben. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 193—99. 15/5. Dresden. Techn. Hochsch.)

PRAGER.

S. Cybulsky, *Acetylierung einiger Amidoderivate des Naphtalins und Chinolins.* Diese, auf Veranlassung von N. MENSCHUTKIN angestellten Verss. bestätigen die von letzterem in Journ. russ. phys.-chem. Ges **34**. 414; C. **1902**. II. 86 u. später gezogenen Schlüsse über den Einfluß der Seitenketten. Temperatur 210°:

	Halbst. Geschwindigkeit	Grenze		Halbst. Geschwindigkeit	Grenze
Anilin	68,7	73,5	Tetrahydrochinolin .	16,8	35,4
α-Naphtylamin . .	35,0	48,0	Tertahydro-o-tolu-		
β-Naphtylamin . .	69,1	82,8	chinolin	1,2	23,7
α-Tetrahydronaph-			Tetrahydro-m-tolu-		
tylamin	63,3	Zers.	chinolin	12,5	29,6
β-Tetrahydronaph-			Tetrahydro-p-tolu-		
tylamin	89,7	95,3	chinolin	20,7	40,0

Beim Vergleich mit früheren Versuchsreihen MENSCHUTKIN's ergibt sich, daß die Bildungsgrenze von Acetanilid mit steigender Temperatur abnimmt. Bei 100°

85,05%, bei 210° (siehe oben) 73,5%. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 219—23. 12/5. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

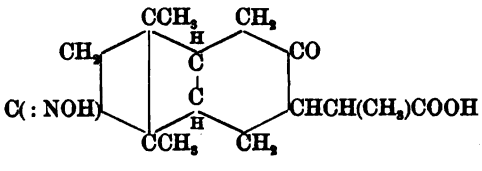
E. Billows, *Über einen merkwürdigen morphologischen und physikalischen Isomorphismus der Substanzen Acenaphten und Acenaphtylen. Acenaphten*, $C_{10}H_6(CH_2 \cdot CH_2)$. Aus Essigäther. F. 95°. Rhombisch-holoedrisch 0,59032 : 1 : 0,51610. Farblose, nach {010} vollkommen spaltbare Prismen mit negativer Doppelbrechung. — *Acenaphtylen*, $C_{10}H_6(HC:CH)$. Aus Ä. F. 92—93°. Rhombisch-holoedrisch 0,59258 : 1 : 0,49958. Zitronengelbe, nach {010} vollkommen spaltbare Prismen mit positiver Doppelbrechung. (Rivista di Min. e Crist. Padua **26**. 5—13; Z. Kristall **37**, 396 bis 397. Ref. TACCONI.) ETZOLD.

A. Haller und **A. Guyot**, *Darstellung und Eigenschaften von zwei Tetraalkyldiaminodiphenylanthronen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 459—62. 20/5. — C. **1903**. I. 837.) DÜSTERBEHN.

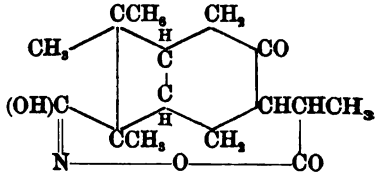
Felix Kaufler, *Über Indanthren.* (II. Mitteilung.) Durch eine Revision der PERGER'schen Arbeit über Alizarinamide und -imide sah sich der Vf. seinerzeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 930; C. **1903**. I. 1031) veranlaßt, auch das Verhalten des β-Aminoanthrachinons in der Kalischmelze zu studieren; da jedoch R. BOHN, der Entdecker des Indanthrens, gegen die Weiterführung dieser Verss. Einspruch erhoben hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1258; C. **1903**. I. 1183), teilt der Vf. nur noch mit, daß man das *Anthracenazin*, $C_{14}H_8$ $C_{14}H_8$, aus Bromindanthren, Indanthren und dem ersten Reduktionsprod. (l. c.) desselben durch Erhitzen mit der 10fachen Menge HJ der D. 1,96 auf 310—350°, Abblasen des Jods u. Sublimieren des kohligen Rückstandes gewinnen kann. Rote Nadeln aus viel $CHCl_3$ oder CCl_4; sublimiert oberhalb 240° in orangegelben Nadeln; schm. bei etwa 400° unter Zers.; sl. in h. Nitrobenzol, Anisol; wl. in Chlf.; unl. in W., verdd. SS. und Basen, die Lsgg. fluoreszieren stark gelblichgrün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1721—22. 23/5. [4/5.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Polytechn.) STELZNER.

L. Francesconi und **F. Ferrulli**, *Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Oxime der Reihe des Santonins. Santolsäure.* (Vergl. FRANCESCONI u. ANGELUCCI, Gaz. chim. ital. **31**. II. 302; C. **1901**. II. 1166, sowie FRANCESCONI und VENDITTI, Gaz. chim. ital. **32**. I. 281; C. **1902**. I. 1402.) *Santonin* gibt in essigsaurer Lsg. mit Natriumnitrit das *Pernitrososantonin* noch leichter, als mit Amylnitrit, und bei der Reduktion dieser Pernitrosoverb. erhält man das bereits bekannte *Isohyposantonin*. *Santonsäure* reagiert, wie Santonin, nicht direkt mit HNO_2, liefert aber, zum Unterschied von diesem, mit Hydrazin direkt das *Hydrazon*, $C_{15}H_{20}O_3 : N \cdot N : C_{15}H_{20}O_3$, und mit Semicarbazid das *Semicarbazon*, $C_{15}H_{20}O_3 : N \cdot NHCONH_2$. Dagegen liefert ihr *Oxim* (Formel I.) mit HNO_2 kein Pernitrosoderivat, sondern eine isomere Verb. $C_{15}H_{21}O_4N$, der Vff. die Formel eines *Anhydrids der Hydroxamsantolsäure* (II.) geben.

I.



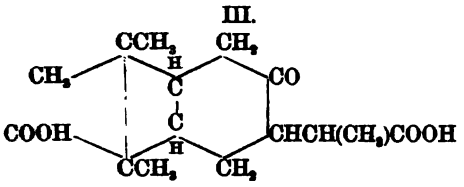
II.



Denn dieser Körper, unl. in Alkalicarbonaten, gibt die Rk. von Hydroxylamin, die

Violettfärbung mit $FeCl_3$ (Hydroxamsäuren), reagiert nicht mit Acetanhydrid etc. und liefert endlich bei der Zers. mit verd. H_2SO_4 Hydroxylamin u. eine zweibasische S. der Formel III., *Santolsäure*. Diese liefert mit Hydroxylamin 2 N-haltige Verbb., von denen die eine sich als das entspr. *Oxim*, $C_{15}H_{22}O_4(:NOH)$ erwies. Vff. erklären den verschiedenen Verlauf der Einw. der HNO_2 auf die Oxime des Santonins, des Äthylsantonsäureesters u. der Santonsäure durch eine verschiedene Wirkungsweise der HNO_2. Jedenfalls ergibt sich ein grofser Unterschied zwischen dem Santonin und der Santonsäure, indem beim ersteren einem Öffnen des Ringes eine Wanderung der Doppelbindungen vorausgehen mufs.

III.



Experimenteller Teil. *Pernitrososantonin*, $C_{15}H_{16}O_4N_2$. B. Zu einer noch w. Lsg. von eben gefälltem, nicht weiter gereinigtem Santoninoxim, F. 215°, (2 g) in etwa 18 ccm konz. Essigsäure fügt man eine Lsg. von 2 g Natriumnitrit in wenigen ccm W. Aus A. fast farblose, grofse Kristalle, F. 190° unter Zers., die deutlich die LIEBERMANN'sche Rk. geben, mit Natriumamalgam in essigsaurer Lsg. das *Isohyposantonin* liefern und mit gasförmiger HCl in alkoh. Lsg. eine unbeständige rote *Verb.*, F. gegen 115°, bilden. — *Hydrazon der Santonsäure*, $C_{30}H_{40}N_2O_6$. B. bei $3^1/_2$-stündigem Erhitzen von etwa 10 g Santonsäure in A. mit einer wss. Lsg. von 3 g Hydrazinsulfat und der erforderlichen Menge von Na_2CO_3, um das Hydrazin in Freiheit zu setzen. Aus Essigester glänzende Nadeln, F. 206—207° nach vorherigem Erweichen, wl. in A. und Aceton, l. in Essigsäure, in Ä. u. Essigester, l. in Alkalicarbonaten, daraus durch HCl wieder fällbar; reduziert FEHLING'sche Lsg. beim Erhitzen mit HCl und Neutralisieren mit KOH. $[\alpha]_D = -86{,}75°$ ($l = 220$ mm, $t = 24{,}8°$). *Semicarbason der Santonsäure*, $C_{16}H_{25}O_4N_3$. B. bei zweistündigem Erhitzen einer alkoh. Lsg. von 2 g Santonsäure mit einer wss. Lsg. von etwa 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,3 g Natriumacetat. F. 183—185°, sll. in A., Aceton, Essigsäure und -ester, wl. in Ä., Bzl. und Chlf., l. in Alkalicarbonaten. $[\alpha]_D = +13{,}39°$ ($l = 220$ mm, $t = 25°$). — *Anhydrid der Hydroxamsantolsäure*, $C_{15}H_{21}O_4N$. B. bei vorsichtiger Einw. von 1 g $NaNO_2$ in etwa 6 ccm W. auf eine Lsg. von 1 g Oxim der Santonsäure in etwa 3 ccm konz. Essigsäure. Aus A. lange, glänzende Prismen, F. 226—227°, ll. in Ä., wl. in Chlf., Bzl. und Essigsäure, fast unl. in W., unl. in k. Alkalicarbonaten, l. in Alkalihydraten, l. in w. HCl unter Zers. und dann FEHLING'sche Lsg. reduzierend. $[\alpha]_D = -214{,}33°$ ($t = 25°$). Ba-Salz, $C_{30}H_{40}O_6N_2Ba + H_2O$, das sein Mol. W. bei 165—175° verliert; sll. in W. Liefert mit CO_2 wieder das Anhydrid, das sich wie eine einbasische S. verhält. — *Santolsäure*, $C_{15}H_{22}O_5$. B. aus dem eben beschriebenen Anhydrid (1 g) beim $^1/_2$-stündigen Erhitzen mit 25 ccm einer mit gleichem Volumen W. verd. H_2SO_4. Aus Ä. grofse, rhomboedrische (ZAMBONINI), glänzende Kristalle, F. 166—167°, wl. in W., l. in Essigester, fast unl. in Bzl., ll. in Alkalicarbonaten, $[\alpha]_D = +90{,}65$ ($l = 220$ mm, $t = 27°$. Die entsprechenden *Methyl-* und *Äthylester* der S. sind Öle. Ba-Salz, $C_{15}H_{20}O_5Ba + H_2O$, hygroskopische, kleine Kristalle, sll. in W., swl. in A., verliert sein Kristallwasser noch nicht bei 150°. Ag-Salz, ziemlich stabiler, weifser Nd. Die zweibasische Santolsäure ($^1/_2$ g) lieferte bei 7-stündigem Kochen am Rückflufskühler in alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat (0,4 g) und frisch gefälltem $CaCO_3$ (0,4 g) anscheinend das entsprechende Oxim, gelbliche Kristalle, F. 202—205° unter Zers., l. in A., Ä., Essigester, wl. in Essigsäure, unl. in W., l. in Alkalicarbonaten, neben einem *Umwandlungsprod.(?)* desselben, aus wss. A. Kristalle, F. 179—181°, sll. in A., Ä. und Essigester, l. in Essigsäure, unl. in Ä.,

l. in Alkalicarbonaten u. im Gegensatz zum obigen Oxim nach der Zers. mit HCl FEHLING'sche Lsg. nicht reduzierend. — Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf das *Oxim* des *Äthylsantonsäureesters* entsteht durch die hydrolysierende Wirkung der HNO_2 der *Äthylester der Santonsäure*. Mit $FeCl_3$ ergaben das Oxim der Santonsäure, die Santolsäure u. das Anhydrid der Hydroxamsantolsäure keine Färbung, die Violettfärbung trat einzig und allein nur bei dem Ba-Salz des Anhydrids der Hydroxamsantolsäure ein. (Gaz. chim. ital. **33**. I. 188—206. 8/5. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Paul Rehländer, *Über das Binaphtylenthiophen und Trinaphtylenbenzol.* Die von DZIEWONSKI (C. **1903**. I. 1087) veröffentlichten Verss. über die *Einw. von Schwefel auf Acenaphten* hat der Vf. bereits einen zweiten Teil seiner Dissertation (Berlin 1893) beschrieben; da die beabsichtigte Erweiterung dieser Verss. jedoch bisher nicht ausgeführt werden konnte, teilt er aus seiner Doktorschrift nunmehr noch folgendes mit. — Zur Darst. des *Binaphtylenthiophens*, $C_{24}H_{12}S$, wurden 31 g Acenaphten u. 16 g Schwefel etwa 5 Stdn. auf 190—200° erhitzt u. dem Prod. durch fraktioniertes Extrahieren mit Xylol unverändertes Acenaphten u. dann das Binaphtylenthiophen entzogen. Tiefrote Spieße aus 20 Tln. Xylol; F. 275—276°; sublimiert in zinnoberroten Nädelchen; swl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 violett, dann braun, in rauchender H_2SO_4 braun; liefert mit HJ + P bei 160—170° geringe Mengen einer S-freien Verb., deren Pikrat bei 214—216° schm. — Als 1 g Binaphtylenthiophen mit 10 g Na-Dichromat u. 100 ccm Eg. 24 Stdn. gekocht wurde, entstand *Naphtalsäureanhydrid*, $C_{10}H_6\langle^{(1)CO}_{(8)CO}\rangle O$. — Binaphtylenthiophenpikrat, $C_{24}H_{12}S \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nadeln; sehr unbeständig; wird von sd. W. und CS_2 zers.; färbt sich bei 120° schmutzig gelb und zeigt den F. 245° eines mit Pikrinsäure verunreinigten Binaphtylenthiophens. — Der in 20 Tln. Xylol unl. Teil des ursprünglichen Reaktionsprod. besteht aus *Trinaphtylenbenzol*, $C_{36}H_{18}$; goldgelbe Nädelchen aus 500 Tln. Xylol; schm. oberhalb 300°; l. in 2000 Tln. CS_2, bezw. in viel Xylol, Anilin, Nitrobenzol oder Amylbenzoat mit gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz; Lsg. in rauchender H_2SO_4 dunbelbraun-grün; ließ sich mit CrO_3 nicht oxydieren. — Pikrat, $C_{36}H_{18} \cdot C_6H_3O_7N_3$. Dunkelviolette, leicht veränderliche Kristalle, die gegen 300° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1583—87. 23/5. [8/4.] Berlin-Griesheim. I. Chem. Inst. d. Univ. — Chem. Fabr. Elektron.) STELZNER.

Fritz Werner, *Über die Kondensation des α,α'-Lutidins mit Aldehyden.* α,α'-Dimethylpyridin wurde aus der Fraktion 139—143° des technischen β-Pikolins gewonnen und zunächst nach LADENBURG über das $HgCl_2$-Doppelsalz, später durch Abpressen des Chlorhydrats gereinigt; es siedete dann bei 141,5—142,5°. — Als 7 g dieses *α,α'-Lutidins*, $C_5H_3N(CH_3)_2$, mit 11 g *p-Toluylaldehyd* und etwas $ZnCl_2$ 10 Stdn. auf 235° erhitzt wurden, bildete sich ein Gemisch zweier Körper; der in verd. HCl l. Anteil bestand aus *p-Methylbenzyliden-α,α'-lutidin*, $CH_3 \cdot C_5H_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A.; F. 144—145°; kl. in W.; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Chlorhydrat. Äußerst ll. Kristalle, welche sich bald in eine zähe M. verwandeln. — Au-Salz, $C_{15}H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Rötliche Nadeln; F. 210—211°; swl. in W.; ll. in A. — Hg-Salz, $C_{15}H_{15}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Hellgelbe Kristalle aus W. + etwas verd. HCl; F. 195°. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln aus ganz verd. HCl; schwärzt sich bei 220°, ohne bis 260° zu schm.; ll. in W., A. — Pikrat, $C_{15}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Blättchen aus viel A.; F. 226° unter Zers. — *Dibromid*, $CH_3 \cdot C_5H_2N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Fast unl. in W., wl. in A., ll. in h. Eg.; wird bei 144° dunkelbraun, schm. bei 154°. — Den in HCl unl. Teil des Reaktionsprod. erkannte Vf. als *Bis-p-methylbenzyliden-α,α'-lutidin*, $C_5H_3N(CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$; Blättchen (u. Mkr.

Prismen) aus sehr viel A.; F. 202°; l. in 33 Tln. sd. A., unl. in W.; ll. in Ä., CS_2, Bzl., Chlf. — Chlorhydrat, $C_{23}H_{21}N \cdot HCl + H_2O$. Gelbe Nadeln aus stark verd. A.; sintert bei 196°, schm. bei 215° unter Zers.; unl. in W., Ä., HCl; ll. in A. — Bromhydrat, $C_{23}H_{21}N \cdot HBr + H_2O$. Hellgelbe Nadelbüschel; sintert bei 265°, schm. bei 272°. — Au-Salz, $C_{23}H_{21}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Rötlichgelbe Nadeln aus verd. A.; F. 127°. — Hg-Salz, $C_{23}H_{21}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Gelblichgrüne Nadeln aus verd. A.; verändert sich bei 146°, schm. bei 231° unter Zers. — Pt-Salz, $(C_{23}H_{21}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln aus verd. A.; verfärbt sich bei 220°, schm. bei 236° unter völliger Zers.; kl. in W., HCl. — Pikrat, $C_{23}H_{21}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 226°; fast unl. in W., Ä. — *Tetrabromid*, $C_5H_5N(CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Nädelchen aus Eg. + W.; F. 182°; unl. in W., A.; ll. in Eg. — *m-Nitrophenyl-α,α'-lutidylalbin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_3N \cdot CH_3$, wurde durch 5stündiges Erhitzen von 10 g Lutidin mit 14 g *m-Nitrobenzaldehyd* und 10 g W. auf 165—170° gewonnen. Nädelchen mit $1H_2O$ aus A. + viel W.; schm. wasserhaltig bei 82—83°, wasserfrei bei 96°; ll. in A., schwerer in Ä., Bzl., Chlf.; unl. in W.; nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}O_3N_2 \cdot HCl$. Nadeln aus sehr wenig ganz verd. HCl; F. 205°. — Pikrat, $C_{14}H_{14}O_3N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Blättchen aus verd. A.; F. 139—140°. — Hg-Salz, $C_{14}H_{14}O_3N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Warzenförmige Nadeln aus schwach verd. A.; F. 199°. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{14}O_3N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rotgelbe, zll. Nadeln; F. 208° unter Aufschäumen. — Durch 8stündiges Erhitzen von 14 g *p-Nitrobenzaldehyd* mit 5 g *α,α'*-Lutidin und etwas $ZnCl_2$ auf 160—170° wurden nur sehr kleine Mengen von *Bis-p-nitrobenzyliden-α,α'-lutidin*, $C_5H_5N(CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, erhalten; gelbe Blättchen aus wenig verd. A.; F. 168—169°; l. in Ä., Bzl., CS_2, Chlf.; unl. in W.; mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Chlorhydrat, $C_{21}H_{15}O_4N_3 \cdot HCl + H_2O$. Gelbe Nadeln aus verd. HCl; färbt sich bei 220° dunkel, schm. bei 263° unter Zers.; l. in W., A. — Pt-Salz, $(C_{21}H_{15}O_4N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln aus verd. A.; zers. sich oberhalb 250°, ist aber bei 270° noch nicht geschm. — Hg-Salz, $C_{21}H_{15}O_4N_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Nädelchen aus A., die sich bei 240° dunkel färben u. bei 275° schm.; swl. in W., leichter in A. — Au-Salz, $C_{21}H_{15}O_4N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldgelbe Nädelchen aus A.; färbt sich bei 208°, schm. bei 233°; wl. in W., leichter in A. — Pikrat, $C_{21}H_{15}O_4N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen aus viel A.; F. 246°. — *Tetrabromid*, $C_5H_5N(CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. Kristalle aus A.; F. 252°. — Von Sn + HCl wird die Nitroverb. zum *Bis-p-aminobenzyliden-α,α'-lutidin*, $C_5H_5N(CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, reduziert, wobei die Ausbeute an reiner Base allerdings sehr gering ist. Kristalle aus A.; F. 146°. — Pt-Salz, $(C_{21}H_{19}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rotbraune Nädelchen aus stark verd. A., die sich bei 250° etwas bräunen, aber bei 275° noch nicht schm. — Hg-Salz, $C_{21}H_{19}N_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Gelbe Nadeln aus verd. A.; schwärzt sich bei 220°, schm. bei 243°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1683—89. 23/5. [6/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Hans Meyer, *Über Esterbildung und Betaine.* Bei Einw. von Jodalkyl auf Aminosäuren entstehen bekanntlich je nach Wahl der Versuchsbedingungen u. der Natur der betreffenden S. entweder ausschliefslich N-alkylierte SS. oder ausschliefslich Aminosäureester, oder die Rk. verläuft in beiden Richtungen und es werden Jodalkylate von Aminosäureestern gebildet. Den Aminosäuren stehen hinsichtlich ihrer Konstitution sehr nahe die Pyridincarbonsäuren; es war also zu erwarten, dafs analoge Gesetzmäfsigkeiten auch bei diesen SS. sich würden antreffen lassen, wobei nur zu berücksichtigen ist, dafs Pyridin eine weit geringere Tendenz zur Salzbildung besitzt, als die den Aminosäuren zu Grunde liegenden Verbb., u. demgemäfs hier die B. von Carboxylestern, bezw. Jodalkylaten von Carboxylestern, im allgemeinen leichter stattfindet.

Einw. von Jodalkyl auf Pyridincarbonsäuren. Aus *Pikolinsäure*,

$C_5H_4N\cdot(\alpha)CO_2H$, wurde durch Kochen mit überschüssiger 10%ig. Sodalsg. u. überschüssigem Jodäthyl und Behandeln des Reaktionsprod. mit Ag_2O lediglich reines *Pikolinsäureäthylbetain* vom F. 54—55° gewonnen; in gleicher Weise resultierte aus *Nikotinsäure*, $C_5H_4N\cdot(\beta)CO_2H$, und Jodmethyl *Trigonellin*, aus *Isonikotinsäure*, $C_5H_4N\cdot(\gamma)CO_2H$, und Jodmethyl *Isonikotinsäuremethylbetain* vom F. 264°, aus *Cinchoninsäure*, $C_6H_4<^{C(CO_2H):CH}_{N=\!=\!=CH}$, mit Jodmethyl *Cinchoninsäuremethylbetain*, F. 232° unter Zers., u. mit Jodäthyl *Cinchoninsäureäthylbetain*, F. 204°. — Isonikotinsäurejodmethylat kristallisiert aus W. in strohgelben Nadeln vom F. 247° unter Zers., Isonikotinsäurechlormethylat, aus dem Betain durch Eindampfen mit HCl dargestellt, bildet farblose, in h. W. ll. Nadeln vom F. 265° unter Zers.; Cinchoninsäurejodmethylat schm. bei 222° unter Zers., Cinchoninsäurejodäthylat bei 200—203°, Cinchoninsäurechlormethylat bei 243° unter Zers., Cinchoninsäurechloräthylat bei 229°. — *Chinolinsäure*, $C_5H_3N(CO_2H)_2^{\alpha,\beta}$, ergab beim Erwärmen mit überschüssiger Sodalsg. und überschüssigem CH_3J sofort das freie *Chinolinsäure-β-methylbetain*, F. 151°, ebenso verhielt sich *Cinchomeronsäure*, $C_5H_3N(CO_2H)_2^{\beta,\gamma}$, welche *Apophyllensäure* lieferte, und *Pyridin-β-sulfosäure*, $C_5H_4N\cdot(\beta)SO_3H$, aus welcher *Pyridin-β-sulfosäuremethylbetain* erhalten wurde. — Dagegen wird *Chelidamsäure*, $C_5H_2N\cdot(CO_2H)_2^{\alpha,\alpha}(OH)^{\gamma}$, F. 248°, von Jodalkyl und Sodalsg. nicht angegriffen; wird aber trockenes chelidamsaures Na mehrere Tage bei ca. 25° mit überschüssigem C_2H_5J digeriert, so resultiert *Chelidamsäurediäthylester*, $C_5H_2N(OH)(CO_2C_2H_5)_2$, farbloser, bei —20° noch nicht erstarrender Sirup, der beim Übergießen mit W. in das von LERCH (Monatshefte f. Chemie **5**. 399) beschriebene Hydrat $C_5H_2N(OH)(CO_2C_2H_5)_2 + H_2O$ vom F. 80—81° übergeht. — *Dipikolinsäure*, $C_5H_3N(CO_2H)_2^{\alpha,\alpha}$, verhält sich ebenso wie Chelidamsäure. Durch Kochen mit Jodäthyl u. Sodalsg. wird sie nicht verändert, vielmehr erhält man beim Ansäuern des Reaktionsprod. lediglich ein saures Na-Salz der Dipikolinsäure, $C_7H_3O_4N\cdot NaC_7H_4O_4N\cdot 3H_2O$, Kristallnadeln aus h. W., die sich an der Luft langsam rosa färben und beim Erhitzen aufblähen; unterwirft man dagegen trockenes dipikolinsaures K oder Ag längere Zeit der Einw. von CH_3J bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht der neutrale *Dipikolinsäuredimethylester*, $C_5H_3N(CO_2CH_3)_2$, geruchlose Kristalle, F. 121°, wl. in k. A. und W. — Letzterer läßt sich auch aus *Dipikolinsäurechlorid* (Nadeln vom F. 61°) bereiten und erwies sich als identisch mit einer von RAMSAY (Jahresbericht **1877**. 468; **1878**. 438) beschriebenen Verb., die WEIDEL u. HERZIG (Monatshefte f. Chemie **1**. 1; **6**. 980) als Isocinchomeronsäureester ansprechen; diese Auffassung ist also unrichtig und die RAMSAY'sche S. endgültig als Dipikolinsäure zu betrachten. — Die Unfähigkeit der Dipikolinsäure und Chelidamsäure zur B. quaternärer Verbb. ist jedenfalls sterischen Gründen zuzuschreiben; auf ähnliche Ursachen dürfte es zurückzuführen sein, daß auch Lutidindicarbonsäure und Collidindicarbonsäure unter den geschilderten Versuchsbedingungen mit Jodalkyl nicht reagieren. (Monatshefte f. Chemie **24**. 195—208. 18/5. [12/2.*] Prag. Chem. Lab. der k. k. deutschen Univ.)

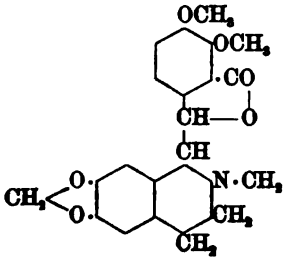
HENLE.

Karl Loew, *Über die Kondensation von Chinaldin und Lepidin mit Aldehyden.* Durch 30stündiges Erhitzen von 8 g o-Nitrobenzaldehyd mit 7 g Chinaldin im Rohr auf 130—140° bildete sich *o-Nitrobenzylidenchinaldin*, $C_9H_6N\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$; gelbe Kristalle aus A.; F. 103°; l. in Ä., Bzl., CS_2, Chlf.; unl. in Wasser. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{12}O_2N_2\cdot HCl$. Gelbe, verfilzte Nadeln aus verd. HCl; F. 253°. — Nitrat, $C_{17}H_{12}O_2N_2\cdot HNO_3$. Gelbe Nadeln aus verd. HNO_3; F. 178°. — Sulfat. F. 238°. — Hg-Salz, $(C_{17}H_{12}O_2N_2\cdot HCl)_2\cdot 3HgCl_2$. Gelbgrüne Nadeln aus verd. A.; F. 235°. — Pt-Salz, $(C_{17}H_{12}O_2N_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellbraune, mkr. Kristalle; F. 223°; wl. in Salzsäure. — Au-Salz, $C_{17}H_{12}O_2N_2\cdot HCl\cdot AuCl_3$. Gelbe, verfilzte Nadeln aus A.;

F. 241° unter Zers.; swl. in W., HCl. — Tl-Salz, $(C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl)_2TlCl_3$. Irisierende Blättchen aus A.; F. 228°. — Pikrat. Gelbe verfilzte Nadeln. — In CS_2 nimmt die Benzalverb. 2 Atome Brom auf, beim Umlösen geht das Prod. aber unter HBr-Verlust in *Brom-o-nitrobenzylidenchinaldin*, $C_{17}H_{11}O_2N_2Br$, über; gelbe Nadeln aus Methylalkohol; F. 274°; l. in A., Aceton, Bzl, Eg., Chlf. — *o-Nitrobenzylidenchinaldinalkin*, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, entstand bei 10stündigem Erhitzen von 8 g o-Nitrobenzaldehyd mit 7 g Chinaldin und 7 g W. auf 85—90° (bei 105° enthielt das Rohr gleichzeitig das obige Stilbazol); silberglänzende, sich an der Luft gelb färbende Blättchen aus A.; F. 168°; l. in AA., Aceton, Bzl., Chlf., unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{14}O_3N_2 \cdot HCl$. Nadeln aus verd. HCl; F. 249°. — Hg-Salz, $(C_{17}H_{14}O_3N_2 \cdot HCl)_2HgCl_2$. Orangerote Blättchen aus HCl; F. 185°. — Pt-Salz, $(C_{17}H_{14}O_3N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rotbraune, kristallin. Nd.; F. 180°. — Au-Salz, $(C_{17}H_{14}O_3N_2 \cdot HCl)_2AuCl_3$. Gelbe, verfilzte Nadeln aus HCl; F. 132°. — *o-Nitrobenzylidenlepidin*, $C_9H_6N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus 3,5 g γ-Methylchinolin u. 3,8 g o-Nitrobenzaldehyd durch achtstündiges Erhitzen auf 130—140° erhalten; gelbe, irisierende Blättchen aus A.; F. 162°; l. in Bzl., CS_2, $CHCl_3$; unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$. Hellgelbe Blättchen aus verd. HCl; F. 257—258°. — Nitrat. Gelbe, verfilzte Nadeln; F. 178°. — Hg-Salz, $C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Gelbe, haarförmige Nadeln aus A.; F. 244°; wl. in HCl. — Pt-Salz, $(C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Kristalle aus HCl; F. 262° unter Zers. — Au-Salz, $C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Blättchen aus A.; F. 235°. — *Jodmethylat*. Rote Kristalle aus A.; F. 237°. — Bromsubstitutionsprod. Hellgelbe Nadeln aus A.; färbt sich bei 230° dunkel, schm. bei 243°. — p-Methylchinolin u. p-Nitrobenzaldehyd ließen sich durch achtstündiges Erhitzen auf 150° zum *p-Nitrobenzylidenlepidin*, $C_9H_6N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, kondensieren; gelbe Nädelchen aus A.; F. 221°. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 272°. — Bromhydrat, $C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot HBr$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 297°. — Hg-Salz, $(C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl)_2HgCl_2$. Gelbe, mkr. Kristalle aus A.; sintert bei 235°, schm. bei 240—241°. — Pt-Salz, $(C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbbraune Kriställchen, die sich bei 270° dunkel färben, bei 300° aber noch nicht schmelzen. — Au-Salz, $C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe, verfilzte Nadeln; F. 236°. — Pikrat, $C_{17}H_{12}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, verfilzte Nadeln aus A.; F. 287°; l. in AA., Aceton. — Das Bromderivat fiel als gelber, voluminöser Nd. aus, der sich beim Umkristallisieren zers. — Lepidin und Cuminol gaben, mit einer Spur $ZnCl_2$ 8 Stdn. auf 200—210° erhitzt, das *Cuminylidenlepidin*, $C_9H_6N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$, in schmutzigweißen, nicht umkristallisierbaren Flocken. — Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}N \cdot HCl + H_2O$. Hellgelbe Nadeln aus HCl, die bei 140° sintern u. bei 217° schm. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelber, kristallin. Nd.; F. 242°; wl. in HCl. — Au-Salz, $C_{20}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Braunrote Kriställchen aus A.; F. 178°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1666—71. 23/5. [6/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

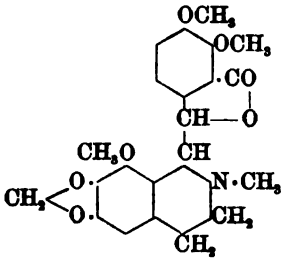
Martin Freund u. Franz Becker, *Zur Kenntnis des Cotarnins*. Die Stellung der Methylendioxygruppe im Hydrastin (I.) ist festgelegt durch den Abbau dieses

I.



VII. 2.

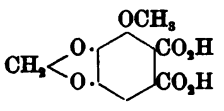
XVI.



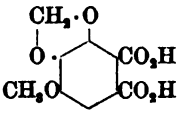
4

Alkaloids zu Hydrastsäure, $(CH_2O_2:)^{4,5}C_6H_3(COOH)_2^{1,2}$, und Normetahemipinsäure, $(HO)_2^{4,5}C_6H_2(COOH)_2^{1,2}$ (FREUND, LIEBIG's Ann. **271**. 385). — In der der Hydrastsäure entsprechenden Cotarnsäure müssen die Methylendioxy- und Methoxylgruppe einander benachbart stehen, weil aus dieser S. von ROSER (LIEBIG's Ann. **254**. 346) Gallussäure, $(HO)_3^{3,4,5}C_6H_2(COOH)^1$, erhalten worden ist. — Für die Cotarnsäure waren deshalb noch die Formeln II.—III. und dementsprechend für das Cotarnin die Formeln IV.—VII. möglich. ROSER (l. c.) bevorzugte anfangs die Formel VI.,

II.

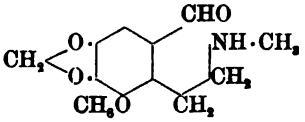


III.

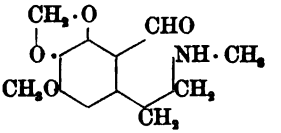


IV.

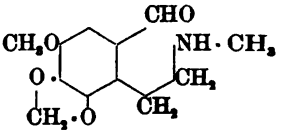
V.



VI.

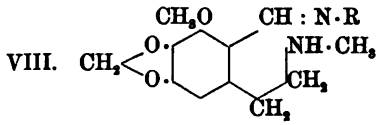


VII.

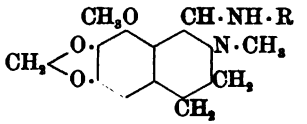


auf Grund neuerer Arbeiten über Tarconolderivate erschien ihm jedoch Formel IV. als wahrscheinlicher; durch die folgenden Verss. ist die Richtigkeit letzterer Formel nunmehr definitiv erwiesen. — Cotarnin reagiert leicht mit Anilin und analogen Basen; die entstandenen Anile können Formel VIII. oder IX. besitzen; eine Ent-

VIII.

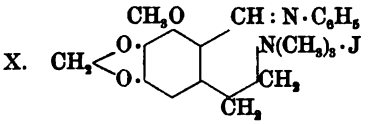


IX.

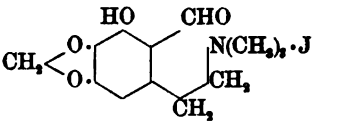


scheidung zwischen beiden mufste sich auf Grund des Verhaltens des Anils gegen Jodmethyl treffen lassen. Wurde diese Rk. vorsichtig, d. h. unter Verdünnung u. Abkühlung, durchgeführt, so entstand, neben Cotarninaniljodhydrat, das Anil des Cotarnmethinmethyljodids (X.); andernfalls wurde ein Prod. $C_{13}H_{18}O_4NJ$ (XI.) ge-

X.

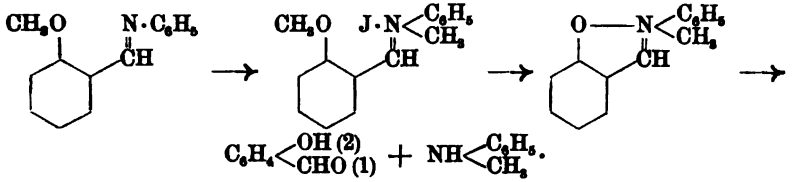


XI.



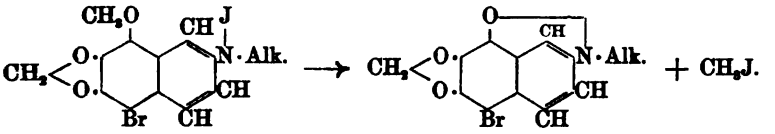
wonnen, welches an Stelle der Methoxygruppe in X. eine Hydroxylgruppe enthält. Analog wie Cotarnmethinmethyljodid von Alkali in Trimethylamin und Cotarnon (XII.) zerlegt wird, läfst sich XI. in $N(CH_3)_3$ und Norcotarnon (XIII.) spalten. — Da die Einw. von Jodmethyl auf Basen zwecks Feststellung, ob dieselben primärer, sekundärer oder tertiärer Natur sind, besonders in der Alkaloidchemie häufig benutzt wird, so ist die obige Beobachtung, dafs gleichzeitig mit der Anlagerung von Methyl an Stickstoff eine Entmethylierung von Methoxygruppen eintreten kann, von Wichtigkeit, weil durch sie der diagnostische Wert der *Hofmann'schen Rk.* beträchtliche Einbufse erleidet. — An der Richtigkeit der betreffenden Ergebnisse ist kein Zweifel möglich, da mit dem Bromcotarninanil ganz analoge Resultate erhalten wurden. — Nach Formel XIII. ist die Verb. $C_{10}H_8O_4$ ein substituierter o-Oxybenzaldehyd, u. als solcher hätte sie mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat ein Cumarin liefern können; die Rk. blieb jedoch bei der B. des Triacetylderivats, $(CH_2O_2:)(CH_3CO\cdot O)C_6H(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot COCH_3)_2$, stehen. Die

Entscheidung konnte aber durch das Verhalten des o-, m- und p-Methoxybenzaldehydanils gegen Jodmethyl (vgl. das nachstehende Ref.) getroffen werden; hierbei ging nur das o-Methoxybenzaldehydanil unter Abspaltung des an O gebundenen Methyls in den zugehörigen Oxyaldehyd über:

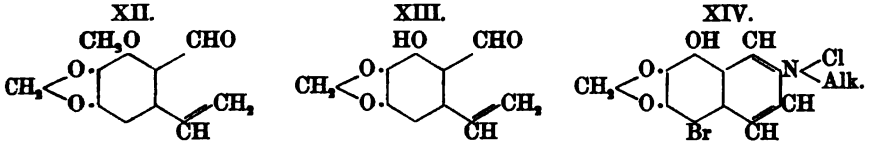


Das als Zwischenprod. angenommene Benzisoxazolderivat ließ sich nicht isolieren, da es zu schnell in Salicylaldehyd und Methylanilin zerfiel. — Die Verb. $C_{16}H_8O_4$ charakterisierte sich als Salicylaldehydderivat ferner durch die Violettfärbung mit $FeCl_3$ und die B. intensiv gelber Alkalisalze.

Der voranstehenden Interpretation des Rk.-Verlaufes entspricht die B. der Alkyltarconine aus den Methoxymethylendioxyisochinolinen, die sich nach ROSER beim Erhitzen vollzieht, z. B.:



Ganz analog wird die Einw. von Jodmethyl auf Cotarnin- und Bromcotarninanil verlaufen; während aber die Alkyltarconine stabile Verbb. sind und Salze, z. B. XIV., bilden, werden die entsprechenden Cotarninanilderivate (XV.) schon von

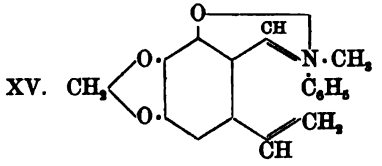


verd. SS. zu o-Oxybenzaldehyden und Methylanilin aufgespalten. — Die geschilderten Rkk. erinnern an die WHEELER-JOHNSON'sche Überführung des Phenylformimidoäthyläthers in N-Äthylformanilid und des Benzimidoäthyläthers in Äthylbenzamid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 41; C. **99**. I. 481), ferner an die Verss. von W. WISLICENUS mit GOLDSCHMIDT u. KÖRBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1467; **35**. 164; C. **1900**. II. 48; **1902**. I. 419) über das Verhalten der Iminoäther beim Erhitzen und die Beobachtung WILLSTÄTTER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 590; C. **1902**. I. 570) über die Isomerisation gewisser Dialkylaminofettsäuren zu Betainen. Doch gelang es nicht, das o-Anisaldehydanil oder das Cotarnanil durch blosses Erhitzen umzulagern; bei 100° war noch keine Veränderung zu bemerken, und bei höherer Temperatur trat völlige Zers. ein. — Durch den Nachweis, daß dem Cotarnin die Formel IV. zukommt, ist auch die Konstitution des *Narkotins* aufgeklärt; dieses Methoxyhydrastin muß Formel XVI. haben.

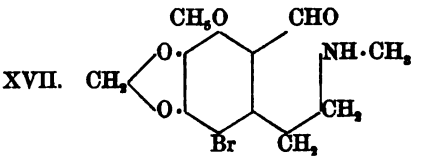
Cotarninanil (VIII.) wird am besten durch Verreiben äquimolekularer Mengen der Komponenten mit wenig W. dargestellt; Nadeln aus Ä., A. oder Bzl.; F. 124° unter Zers.; unl. in W.; gegen Alkalien beständig, wird es von SS. leicht verseift. — *Cotarnin-p-äthoxyanil*, $C_{12}H_{15}O_3N : N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, mittels p-Phenetidin bereitet; Kristalle aus A.; F. 120°. — *Cotarninanil-p-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{15}O_3N : N \cdot$

$C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$, aus p-Aminobenzoesäureester; Nadeln aus A.; F. 147°. — Das *Anil des Cotarninmethinmethyljodids* (X.) stellt man durch 40 Min. langes Kochen äquimolekularer Mengen Cotarninanil und Jodmethyl dar; gelbliche Kristalle aus W.; F. 199°; zwl. in h. W.; wird von HCl leicht gespalten. — Übergießt man 20 g Anil mit der gleichen Menge Jodmethyl, so erfolgt eine heftige, sich leicht bis zum Verkohlen der M. steigernde Rk.; das braune Prod. wandelt sich beim Erwärmen mit wenig HCl in einen gelblichen Kristallbrei (9 g) um, während Cotarninjodhydrat, sowie Anilin und dessen Methylderivate gel. bleiben. Aus W. oder verd. A. kristallisiert das entstandene *Norcotarninmethinmethyljodid* (XI.) in gelblichen Nadeln; F. 272°; die Alkalisalze sind in W. mit gelber Farbe ll.; beim Erwärmen der alkoh. Lsg. mit den berechneten Mengen $NaOC_2H_5$ und Jodmethyl entsteht quantitativ *Cotarninmethinmethyljodid*. — Beim Kochen von 10 g des Ammoniumjodids mit 15 ccm 30%ig. NaOH wurde unter kräftiger Trimethylaminentw. *Norcotarnon* (XIII.) gewonnen. Gelbgrünliche Kristalle aus A.; F. 89°; die intensiv gelben Alkalisalze sind in W. wl. — K-Salz, $C_{10}H_7O_4K$. Goldgelbe Schüppchen; liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl in A. Cotarnon. — Das gegen SS. recht empfindliche Norcotarnon nimmt in Eg. 1 Mol. Brom auf. — Triacetylderivat, $(CH_2O_2 :)(CH_3CO \cdot O)C_6H(CH : CH_2) \cdot CH(O \cdot COCH_3)_2$, erhalten durch $^3/_4$-stündiges Kochen von je 3 g Norcotarnon, Acetanhydrid u. Na-Acetat; Prismen aus Aceton + Lg.; F. 124°; ll. in A., Bzl. — *Norcotarnonoxim*, $(CH_2O_2 :)(HO)C_6H(CH : CH_2) \cdot CH : N \cdot OH$. Blättchen aus A.; F. 202—203°; unl. in W.; ll. in Ä., k. A.; in h. Soda mit gelber Farbe l. — Acetat, $(CH_2O_2 :)(HO)C_6H(CH : CH_2) \cdot CH : N \cdot O \cdot COCH_3$. Nadeln aus A.; F. 130°; geht durch Erhitzen über den F., sowie beim Kochen mit Soda in *Norcotarnonitril*, $(CH_2O_2) \cdot (HO)C_6H(CH : CH_2) \cdot CN$, über; Nadeln aus Eg. oder Br; F. 202°; wl. in Ä. — Na-Salz, $C_{10}H_6O_3NNa$. Blättchen. — Acetylverb., $(CH_2O_2 :)(CH_2CO \cdot O)C_6H(CH : CH_2) \cdot CN$, aus dem Nitril und sehr wenig Essigsäureanhydrid; Nadeln aus A.; F. 110°; beim Kochen mit Soda bildet sich das Na-Salz des Nitrils zurück. — Trockenes Norcotarnonnatrium setzt sich mit Acetanhydrid lebhaft unter B. von Acetylnorcotarnon, $(CH_2O_2 :)(CH_3CO \cdot O)C_6H(CH : CH_2) \cdot CHO$, um; Nadeln aus A. oder Eg.; F. 84—85°; unl. in W. — Acetylnorcotarnonoxim, $(CH_2O_2 :)(CH_3CO \cdot O)C_6H(CH : CH_2) \cdot CH : N \cdot OH$. Nadeln aus A.; F. 115—116°; ll. in AA., Chlf., Aceton, Ä., Eg., h. Bzl.; unl. in Lg.; beim Kochen mit Soda entsteht, wie aus dem weiter oben beschriebenen Isomeren, das Na-Salz des Norcotarnonitrils. — Durch Erwärmen mit Acetanhydrid wurde die Diacetylverb., $(CH_2O_2 :)(CH_3CO \cdot O)C_6H(CH : CH_2) \cdot CH : N \cdot O \cdot COCH_3$, gewonnen; Nadeln aus A.; F. 100—101°; liefert mit Alkalien ebenfalls das Na-Salz des Norcotarnonitrils. Zur Gewinnung von *Bromcotarnin* (XVII.) läßt

XV.



XVII.



man 70 g Brom, gel. in 200 ccm Eg., langsam unter Kühlen u. stetem Umrühren zu einer Auflösung von 50 g Cotarnin in 200 ccm Eg. zufließen, zerlegt das als gelber, kristallin. Nd. ausfallende Perbromid mit H_2S und fällt das Filtrat mit Alkali. — *Bromcotarninanil*, $(CH_2O_2 :)(CH_2O)C_6Br(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. Nadeln aus verdunstendem Ä.; F. 127°; ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf.; unl. in W.; zers. sich beim Kochen mit A.; ist gegen Alkalien beständig, wird aber von SS. leicht verseift. — Liefert mit Jodmethyl, neben Bromcotarninjodhydrat, Anilin und methylierten Anilinen, *Bromnorcotarninmethinmethyljodid*, $(CH_3O_2 :)(HO)C_6Br(CHO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$; gelbliche, wollige Nädelchen aus W. Die sich bei 264° zers.,

ohne zu schm.; l. in W., A., sonst unl.; die gelben Alkalisalze sind in W. ll. — Beim Kochen mit 30%ig. NaOH entsteht unter Trimethylaminentw. *Bromnorcotarnon*, $(CH_2O_2 :)(HO)C_6Br(CH : CH_2)\cdot CHO$; grauweiße Nadeln aus A.; F. 138°; unl. in W. — **Na-Salz**, $C_{10}H_8O_4BrNa$. Goldglänzende Blättchen oder Schuppen aus W. — Das *Benzoylcotarninanil*, $(CH_2O_2 :)(CH_3O)C_6H(CH : N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot COC_6H_5$ (Nadeln aus A.; F. 165°) blieb beim Kochen mit Jodmethyl unverändert, während bereits bei 100° Zers. eintrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1521—37. 23/5. [28/4.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. physikal. Vereins.) STELZNER.

Martin Freund u. **Franz Becker**, *Über die Anile der Methoxybenzaldehyde und ihr Verhalten gegen Jodmethyl.* Der *o-Methoxybenzaldehyd* (*o-Anisaldehyd*) vereinigt sich mit Anilin unter starker Wärmeentw. zum *Anil*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH : N\cdot C_6H_5$; rotgelbes, dickfl. Öl; Kp_{20}. 235—236°. Als 30 g der letzteren 3—4 Stdn. mit überschüssigem Jodmethyl gekocht wurden, bildete sich eine zähe, beim Erkalten fest werdende M., die in AA. ll. war. Als sie ½ Stde. mit verd. HCl erwärmt wurde, verharzte sie großenteils. Durch Wasserdampf ließen sich nur 11 g Öl übertreiben, das aus 5 g Methylsalicylaldehyd und 6 g *Salicylaldehyd* bestand. — *m-Methoxybenzylidenanilin*, $C_{14}H_{13}ON$, ein hellgelbes, dickes Öl vom Kp_{18}. 223—225°, ergab bei mehrstündigem Kochen mit Jodmethyl nur Spuren von *m-Oxybenzaldehyd*. — Aus dem *p-Methoxybenzylidenanilin*, $C_{14}H_{13}ON$, welches die Vff. aus A. in weißen Nadeln vom F. 63° erhielten, erzeugte Jodmethyl überhaupt keinen p-Oxybenzaldehyd; der kristallinische Anteil des Prod. bestand aus dem Jodhydrat, $C_{14}H_{13}ON\cdot HJ$, des Anils; gelbe, zu Büscheln vereinigte Stäbchen aus A.; blaßgelbe Nädelchen aus W.; F. 183—184°; l. in Aceton, Chlf.; unl. in Ä., Bzl., Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1337—40. 23/5. [28/4.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. physikal. Vereins.) STELZNER.

R. Vongerichten u. **Fritz Müller**, *Über Apocodeïn und Piperidocodid.* Während Morphin nur ein Phenolhydroxyl enthält, sind in dem durch Einw. saurer Agenzien aus ihm entstehenden Apomorphin nach PSCHORR, JAECKEL und FECHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4377; C. **1903**. I. 337) zwei Phenolhydroxyle nachweisbar, bei der B. des Apomorphins findet also gleichzeitig mit der Abspaltung von W. eine Aufsprengung des O-haltigen Ringes statt. — Das *Apocodeïn* aus Codeïn, welches bisher als völliges Analogon des Apomorphins galt, hätte demnach ebenfalls ein freies Hydroxyl enthalten sollen; es gelang jedoch nicht, mittels Brombenzoylchlorid ein solches nachzuweisen; da es ferner nicht möglich war, aus dem Apocodeïnjodmethylat ein dem Methylmorphimethin entsprechendes Prod. zu gewinnen, so dürfte das Apocodeïn nichts anderes als ein apomorphinhaltiges Gemenge von Körpern sein. — Das aus Codeïn und PCl_5 erhältliche *Chlorocodid* liefert mit Alkalien nach GÖHLICH (Arch. der Pharm. **231**. 235) Apocodeïn, während mit verdd. SS. unter anderem das MERCK'sche *Pseudocodeïn* entsteht. — Mit Na u. A. bilden sich chlorfreie, noch nicht näher untersuchte Basen. — Ebenso leicht läßt sich aus der dem Chlorocodidjodmethylat entsprechenden Ammoniumbase das Chlor entfernen, doch sind die Prodd. amorph. — Mit Piperidin reagiert das Chlorocodid unter B. von Piperidocodid, aus welchem ein Piperidomethylmorphimethin dargestellt werden konnte. Letzteres ergibt mit Essigsäureanhydrid und bei der Zerlegung seines Jodmethylats mit alkoh. Kali vom Methylmorphimethin verschiedene Prodd. Das Jodmethyl scheint sich demnach zunächst an den Morphinstickstoff u. nicht an das tertiäre N-Atom des Piperidocodids anzulagern. Auch die Beobachtung, daß das Mono- u. Dijodmethylat des Piperidocodids beim Kochen mit NaOH anscheinend dieselbe tertiäre Base liefern, läßt sich nur verstehen, wenn man annimmt, daß das am Piperidinstickstoff haftende Jodmethyl ohne Öffnung des

Piperidinringes abgespalten wird. — Bei 2stdg. Erhitzen mit Na-Methylatlsg. auf 100° liefert das *Chlorocodid*, $C_{18}H_{20}O_3NCl$, *Apocodein* als amorphe M., aus deren äther. Lsg. HCl-Gas das Chlorhydrat, $C_{18}H_{19}O_3N \cdot HCl$, als gelbliches Öl fällt, welches über KOH zu einer glasigen hygroskopischen M. eintrocknet; mit Brombenzoylchlorid u. NaOH reagiert die Base nicht. — Das *Piperidocodid*, $C_{23}H_{30}O_2N_2$, entstand in annähernd theoretischer Menge durch Erhitzen von 31,7 g Chlorocodid mit 30 g Piperidin, Eintragen des glasigen Prod. in verd. HCl u. Fällen mit NH_3; Prismen mit 1 CH_4O aus wenig Methylalkohol, die bei 60° sintern und unscharf gegen 116° schm.; F. der holzgeistfreien Verb. 118°; zll. in A.; unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{23}H_{30}O_2N_2 \cdot 2HCl$. Hygroskopische M.; sll. in W. — *Monojodmethylat*, $C_{24}H_{33}O_2N_2J$, durch 1stdg. Kochen von 16 g Piperidocodid mit 7 g Jodmethyl und 125 ccm Methylalkohol dargestellt; Kristallkrusten; F. 256°; zwl. in W., A. — *Dijodmethylat*, $C_{25}H_{36}O_2N_2J_2$, durch 2stdg. Erhitzen von 6 g Piperidocodid mit 9 g Jodmethyl und 30 g Methylalkohol auf 100° gewonnen; kristallinisch; schm. gegen 250°. — Als eine Lsg. von 17 g Monojodmethylat in $^3/_4$ l h. W. mit 50 ccm 25%iger NaOH 10 Min. gekocht wurde, schied sich das *Piperidomethylmorphimethin*, $C_{24}H_{32}O_2N_2$, als hellgelbes basisches Öl ab; anscheinend die gleiche Base wurde auch aus dem Dijodmethylat mit NaOH erhalten. — Mit Essigsäureanhydrid 12 Stdn. auf 180° erhitzt, lieferte sie ein gelbes, allmählich kristallinisch erstarrendes Öl, welches mit Acetylmethylmorphol nicht identisch ist. — Aus äquivalenten Mengen Base u. CH_3J in sd. Methylalkohol wurde das in W. zwl. *Piperidomethylmorphimethinmonojodmethylat*, $C_{25}H_{35}O_2N_2J$, in Nadelbüscheln vom F. 235° erhalten. — Das in W. leichter l. *Dijodmethylat*, $C_{26}H_{38}O_2N_2J_2$, ist ein gelbliches Harz. — Die Spaltung des Jodmethylats mit alkoh. KOH führte zu einem phenolartigen, vom Morphenol verschiedenen Körper, dessen alkal. Lsg. sich an der Luft intensiv rot färbte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1590—94. 23/5. [2/5.] Jena. Chem.-techn. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Siegfried Ruhemann, *Die Einwirkung von Ammoniak und organischen Basen auf die Äthylester der Olefindicarbonsäuren und der Olefin-β-ketocarbonsäuren. Teil II.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1903**. I. 1419.) *m-Nitrobenzylidenacetessigsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2C_2H_5) : CH \cdot {}^1C_6H_4{}^3 \cdot NO_2$, wird leicht gewonnen, indem man eine konz. Lsg. von m-Nitrobenzaldehyd und Acetessigester in Bzl. bei 0° mit HCl sättigt; der Ester kristallisiert in fast farblosen Platten vom F. 110°. — *m-Nitrobenzylidenbisacetessigsäureäthylester*, $[CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot]_2CH \cdot {}^1C_6H_4{}^3 \cdot NO_2$, der bei der Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur mit Hilfe von Piperidin gebildet wird, schm. bei 148°. — Das aus Benzamidin u. m-Nitrobenzylidenacetessigsäureäthylester zu gewinnende *Dihydro-m-nitrophenylphenylpyrimidon*, $CH_2 \langle \begin{matrix} CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \\ CO \cdot N : C(C_6H_5) \end{matrix} \rangle NH$, kristallisiert in farblosen Nadeln und ist wl. in sd. A., unl. in KOH, ll. in HCl; die salzsaure Lsg. gibt aber mit $PtCl_4$ im Gegensatz zu der des Dihydrodiphenylpyrimidons keinen Nd. — *Benzylidenbisbenzoylessigsäureäthylester*, $C_6H_5CH[CH(COC_6H_5)(CO_2C_2H_5)]_2$, ist unl. in wss. Alkalien und gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ keine Färbung; in konz. H_2SO_4 löst er sich mit hellgelber Farbe, die beim Erhitzen gelbbraun wird.

Dihydrobenzoyldiphenylpyrimidon, $C_6H_5CO \cdot CH \langle \begin{matrix} CH(C_6H_5) \\ CO \cdot N : C(C_6H_5) \end{matrix} \rangle NH$, kristallisiert aus Nitrobenzol in farblosen Prismen, die bei 241—242° zu einer gelben Fl. schm., u. ist wl. in A., ll. in sd. Nitrobenzol. — *m-Nitrobenzylidenbenzoylessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2C_2H_5) : CH \cdot {}^1C_6H_4{}^3 \cdot NO_2$, wird durch Sättigen einer Lsg. von m-Nitrobenzaldehyd u. Benzoylessigsäureäthylester mit HCl bei 0° dargestellt oder auch durch Zusatz von wenig Piperidin zu einer konz. alkoh. Lsg. der beiden

genannten Substanzen und kristallisiert aus A. in farblosen Platten vom F. 107 bis 108°; verwendet man Diäthylamin an Stelle von Piperidin, so erhält man *m-Nitrobenzylidenbisbenzoylessigsäureäthylester*, $[C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot]_2CH \cdot {}^1C_6H_4{}^3 \cdot NO_2$, farblose Prismen aus A. vom F. 128—129°. — *m-Nitrobenzylidenmalonsäureäthylester*, $O_2N \cdot {}^1C_6H_4{}^3 \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, ist durch fünf- bis sechsstündiges Digerieren eines Gemisches von m-Nitrobenzaldehyd und Malonsäureester mit wenig Piperidin bei 50° zu erhalten, er kristallisiert aus sd. A. in gelben Platten vom F. 75—76° und liefert mit Benzamidin *Dihydro-m-nitrophenylphenylpyrimidoncarbonsäureäthylester*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH\langle \begin{matrix} CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO \\ NH \text{———} C(C_6H_5) \end{matrix} \rangle N$, farblose Nadeln aus A., wl. in sd. A.

In dem Referat C. **1903**. I. 1419 sind ferner die folgenden, der in Proceedings Chem. Soc. erschienenen Originalabhandlung entstammenden Fehler zu verbessern: In Zeile 14 des Referats muſs es statt „*Benzylidenacetessigsäureäthylester*“ heiſsen: „Benzylidenbenzoylessigsäureäthylester“; in Zeile 13 ist vor „Diäthylamin“ das Wort „auch“ einzuschieben; in Zeile 20 ist statt „Aminen“ zu setzen „Aldehyden“. (J. Chem. Soc. London **83**. 717—24. Juni. Gonville and Caius College. Cambridge.)

HENLE.

Sigmund Fränkel, *Darstellung und Konstitution des Histidins*. Während die bisher benutzten Methoden zur Darst. von *Histidin* nur minimale Ausbeuten liefern und häufig überhaupt nicht zum Ziele führen, gelingt die Darst. dieser Base leicht, wenn man als Ausgangsmaterial das leicht zugängliche Hämoglobin verwendet. Man kocht 5 kg Hämoglobin 12 Stdn. mit 15 l rauchender Salzs., entfernt den gröſsten Teil der überschüssigen S. durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf, engt ein, neutralisiert mit NaOH, versetzt mit Soda und 1 kg Tierkohle, filtriert und fällt mit einer Lsg. von 6 kg $HgCl_2$ in sd. A.; nach eintägigem Stehen wird die über dem Nd. stehende Fl. abgehebert, letzterer mit W. ausgewaschen, mit H_2S zerlegt, filtriert, das Filtrat eingeengt, vom ausgeschiedenen NaCl abgesaugt und mit A. durchgeschüttelt, wobei das Histidinchlorhydrat sofort in groſsen Mengen auskristallisiert. Die Ausbeute an rohem Chlorhydrat, das durch Umkristallisieren aus sd. W. gereinigt wird, beträgt 180 g; als Nebenprod. resultieren geringe Mengen *α-Thiomilchsäure*. Histidinchlorhydrat kristallisiert mit 1 Mol. H_2O und verliert dies erst bei 140°. Die freie Base, $C_6H_9O_2N_3$, wird aus demselben am zweckmäſsigsten durch Schütteln mit Ag-Carbonat bereitet; sie zeigt F. 253° unter starkem Aufschäumen und liefert ein Acetyl- und ein Benzoylderivat, die aber beide nur als sirupöse Fll. erhalten werden konnten, ll. in W. und A.

Konstitution des Histidins. Nachdem durch Beststt. nach ZEISEL und HERZIG-MAYER ermittelt worden war, daſs Histidin an O oder N gebundene CH_3-Gruppen nicht enthält, wurde festgestellt, daſs die Verb. sowohl aus Ag-, wie auch aus Cu-Carbonat CO_2 austreibt unter B. amorpher, wasserl., durch A. fällbarer Ag-, bezw. Cu-Salze. Es geht hieraus hervor, daſs Histidin Säurecharakter besitzt; da beim Erhitzen des Histidinchlorhydrats über seinen F. CO_2-Abspaltung erfolgt, so ist Histidin als Carbonsäure, $C_5H_8N_2 \cdot CO_2H$, aufzufaſsen. Behandelt man Histidinchlorhydrat mit NaOBr, so wird nur ein N-Atom eliminiert; unterwirft man eine wss. Lsg. von Histidinchlorhydrat der Einw. von Ag-Nitrit, so erfolgt N-Entw., und es resultiert ein Oxydesaminohistidin, $C_6H_9O_3N_3 + H_2O$, rhombische Prismen aus h. W. oder verd. A., F. 204° unter Aufschäumen und CO_2-Entw., wl. in verd. A., das Kristallw. entweicht bei 110°. Da somit erwiesen ist, daſs das Histidin eine NH_2-Gruppe enthält, die bei Einw. von HNO_2 durch OH ersetzt wird, so kann man das Histidin als Aminocarbonsäure eines Systems $C_5H_8N_2$ betrachten; nennt man dies letztere Histin, so ist Histidin als Aminohistincarbonsäure, $C_5H_6N_2(NH_2)(CO_2H)$, und das Oxydesaminohistidin, $C_6H_9O_3N_3$, als *Oxyhistincarbonsäure*, $C_5H_6N_2(OH)(CO_2H)$, zu bezeichnen. Erhitzt man letztere mit Ätzbaryt, so erhält man einen in sd. W.

fast unl. Körper, der bei 216° ohne Aufschäumen schm. und vermutlich *Oxyhistin*, $C_5H_7N_2(OH)$, darstellt.

Durch Kochen mit Hydroxylamin wird Histidin nicht angegriffen; beim Erhitzen mit Barytw. wird weder CO_2, noch NH_3 abgespalten, ebensowenig wird Harnstoff gebildet. Ein Guanidin- oder vorgebildeter Pyrrolkomplex darf also im Histidin nicht angenommen werden; wohl aber dürfte es statthaft sein, das Histidin als Aminocarbonsäure eines Pyrimidinderivates aufzufassen; löst man nämlich Histidinchlorhydrat in verd. HCl, erwärmt mit wenig $KClO_3$, versetzt mit Cl-W. und etwas HNO_3, dampft zur Trockne und behandelt mit NH_3-Dampf, so tritt die lebhaft rote WEIDEL'sche Rk. auf, die bei Zusatz von wenig NaOH in Rotviolett übergeht. Zwischen den beiden für das Histidin in erster Linie in Betracht kommenden Formeln:

$$H_3N\cdot CH_2\cdot \overset{\vert\vert}{C}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH{:}N\cdot \overset{\vert\vert}{C}\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad H_2N\cdot \overset{\vert\vert}{C}\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_5){:}N\cdot \overset{\vert\vert}{C}\cdot CO_2H$$

müssen weitere Unterss. entscheiden. — Durch Kochen mit verd. HNO_3 wird Histidin lediglich in Histidindinitrat, $C_6H_9O_2N_3\cdot 2HNO_3$, verwandelt, wasserhelle Prismen aus h. W., F. 149—152°; rauchende HNO_3 liefert gut kristallisierende Oxydationsprodd., über die demnächst berichtet werden soll. (Monatshefte f. Chemie **24**. 229—43. 18/5. [19/3.*]. Straſsburg i. E. Physiol.-chem. Inst.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Max Bamberger und **Anton Landsiedl**, *Vorläufige Mitteilung über ein Vorkommen von Harnstoff im Pflanzenreiche.* Gelegentlich der Unters. des mit Sporenstaub erfüllten Kapillitiums eines aus dem Pitztale in Tirol stammenden reifen Exemplares von Lycoperdon Bovista L. konnte das Vorhandensein einer nicht unbeträchtlichen Menge Harnstoff konstatiert werden; da andere Harnbestandteile fehlten, so lag die Vermutung nahe, daſs es sich um ein natürliches Vorkommen von Harnstoff handle. Es wurden daraufhin nicht nur mehrere im Pitztale gesammelte Boviste, sondern auch solche aus Niederösterreich und ein ca. 12 Jahre altes, aus Bosnien stammendes Exemplar untersucht; in allen Fällen konnte ein ziemlich beträchtlicher Gehalt an Harnstoff konstatiert werden, ebenso fand sich derselbe in mehreren reifen Exemplaren von Lycoperdon gemmatum L., die im Oktober 1902 im Wienerwalde gesammelt worden waren. (Monatshefte f. Chemie **24**. 218—19. 18/5. [5/3.*]. Wien. Lab. f. allg. Chemie an der k. k. tech. Hochsch.) HENLE.

Josef Seissl, *Die Aschenbestandteile des Kartoffellaubes zu verschiedenen Wachstumszeiten und unter verschiedenen Düngungsverhältnissen.* Die von Vf. und GROSS (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **5**. 862; C. **1902**. II. 383) ausgeführten Unterss. über den K_2O- u. P_2O_5-Gehalt des Kartoffellaubes hat Vf. unter Benutzung des gleichen Materials auch auf den Gehalt an Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O und SO_3 ausgedehnt. An die gefundenen Werte knüpft Vf. eine Reihe von theoretischen Erörterungen, von denen hier nur hervorgehoben werden mag, daſs die auffälligen Beziehungen, die sich zwischen dem CaO- und dem MgO-Gehalt der Blätter ergaben, mit den Theorien von LOEW in vollem Einklange stehen. Die Hauptergebnisse faſst Vf. in folgender Weise zusammen: 1. Eine Düngung mit Kainit, bezw. Superphosphat hat offenbar den Gehalt des Laubes an CaO und MgO teils direkt, teils indirekt gesteigert. — 2. Der höchste Gehalt an K_2O u. P_2O_5 tritt bei den beiden benutzten Sorten zur Zeit der Blüte oder unmittelbar darnach auf; der Höchstgehalt an anderen Aschenbestandteilen erst zu einem späteren Zeitpunkt. — 3. Zwischen P_2O_5 und K_2O wird sehr häufig das Verhältnis 1 : 3 bis 4 angetroffen, was einen

Schlafs auf die relative, von der Pflanze beanspruchte Menge dieser Nährstoffe zuläfst. — 4. Eine noch regelmäfsigere Relation besteht zwischen MgO und CaO, die im Mittel 1 : 2,6 bis 2,9 beträgt, und die auch unter abgeänderten Düngungsverhältnissen und während der einzelnen Vegetationsstadien nur innerhalb enger Grenzen schwankt. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **6**. 537—54. 20/5. Tetschen-Liebwerd. Vers.-Stat. d. landw. Akad.) MACH.

W. Seifert u. **H. Kaserer**, *Über das Vorhandensein von Nitraten in Traubenweinen.* Entgegen der bisherigen Ansicht, dafs in unverfälschten Weinen keine Salpetersäure nachweisbar ist, gelang den Vff., in zahlreichen unter den weitgehendsten Kautelen hergestellten und vergorenen Weinen die Ggw. von Nitraten festzustellen. Namentlich wurden sie häufig in Mosten und Weinen aus unreifen Beeren, jedoch auch in Weinen aus besser ausgereiften Trauben in zuweilen noch erheblichen Mengen angetroffen. Die Nitrate verschwinden mitunter während der Gärung teilweise oder ganz. Bei der Prüfung reiner Weine mit Diphenylamin wird indessen niemals eine Rk. erhalten, wenn die Weine nicht vorher mit reiner Blutkohle behandelt wurden, so dafs auch jetzt noch, wenn die direkte Prüfung positiv ausfällt, der Wein einer Wässerung verdächtig erscheint. Durch einige weitere Verss. suchten Vff. festzustellen, ob eine kurz vor der Ernte eintretende feuchte Witterung das Aufsteigen nitrathaltigen W. aus dem Boden in die Traube veranlassen kann. Einzelne Weinstöcke wurden vor der Ernte mit nitrathaltigem W. begossen u. der Most sowie der mit Reinhefe vergorene Wein geprüft. Die Verss. fielen trotz ungünstiger äufserer Umstände in einigen Fällen positiv aus, so dafs anzunehmen ist, dafs das Regenwasser indirekt die Quelle nitrathaltiger Weine werden kann. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **6**. 555—65. 20/5. Klosterneuburg. Lab. d. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau.) MACH.

Josef Adorján, *Die Stickstoffaufnahme des Weizenkornes.* Zur Entscheidung der Frage, ob die N-Aufnahme des Weizenkorns, entsprechend der der Weizenpflanze (vergl. ADORJÁN, J. f. Landw. **50**. 193; C. **1902**. II. 1075) in den früheren Entwicklungsperioden stärker ist oder während der ganzen Entw. gleichmäfsig vor sich geht, und ferner, ob die klimatischen Verhältnisse den Sorteneigenschaften gegenüber die N-Aufnahme, bezw. den Proteïngehalt beeinflussen, hat Vf. bei zwei unter gleichen Bedingungen gezogenen Weizensorten (ein ungarischer und ein minderer Rimpauweizen) die Veränderungen des Korns von dem Verblühen bis zur Reife in 2tägigen Intervallen in Bezug auf absolutes Gewicht, Trockensubstanz u. N untersucht. Die Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, dafs Proteïngehalt und Absolutgewicht in erster Linie und fast ausschliefslich von aufserhalb der Pflanze liegenden Faktoren, vom N-Gehalt des Bodens, vom Klima und innerhalb des Klimas von den Witterungsverhältnissen abhängt, und dafs die spezifischen Eigenschaften der Sorten nur insofern zum Ausdruck kommen, als sie die Pflanze der eine Sorteneigenschaft bildenden Vegetationsdauer gemäfs unter verschiedene Witterungsverhältnisse bringen und dadurch indirekt in der Qualität des Korns Änderungen hervorrufen. (Landw. Ver.-Stat. **58**. 281—89. 29/5. Ungar.-Altenburg. Pflanzenbau-Vers.-Stat.) MACH.

H. Wilfarth und **G. Wimmer**, *Die Wirkungen des Stickstoff-, Phosphorsäure- und Kalimangels auf die Pflanzen.* Die in früheren Veröffentlichungen (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 993 und Arbb. dtsch. Landw.-Ges. **68**. 1; C. **1902**. I. 367. 1304) geschilderten Erscheinungen, die sich an den Kulturpflanzen beim Mangel einzelner Nährstoffe zeigen, werden im Zusammenhange dargestellt. (J. f. Landw. **51**. 129—39. Bernburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Fr. Bubák, *Über eine ungewöhnlich ausgebreitete Infektion von Zuckerrübe durch*

Wurzelbrand (*Rhizoctonia violacea*). Vf. schildert ausführlich die näheren Einzelheiten des Falles, die herrschenden Vegetationsverhältnisse sowie die Veränderungen, die die Rübe infolge der Krankheit in ihrer Zus. erlitten hat, und empfiehlt einige im vorliegenden Falle zu ergreifende Maßnahmen. Verss. zur direkten Vernichtung des Pilzes sollen auf den infizierten Feldern unter Benutzung verschiedener Mittel im nächsten Frühjahr vorgenommen werden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **27**. 471—75. 29/5. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

Em. Carpiaux, *Das Hühnerei*. Vf. hat die Eier verschiedener Hühnerrassen (4 als gute Legehühner bekannte, 4 mehr zu Mastzwecken geeignete Rassen und 1 Zwergrasse) mechanisch und chemisch untersucht. Das mittlere Gewicht des hart gesottenen Eies schwankte zwischen 29,55—66,45 g, das der Schale von 3,31—6,88 g, das des Weifsen von 13,74—40,52 g und das des Dotters von 12,50—20,58 g. Auf die Schale entfielen im Mittel 10,47% (9,54—11,38), auf das Eiweifs 56,07% (46,50 bis 60,98), auf das Eigelb 33,46% (28,67—42,30). Die Schale enthielt durchschnittlich 5,53% Eiweifs (4,35—8,14), 0,44% P_2O_5 (0,33—0,50) und 44,95% CaO (40,29 bis 50,10). Im Weifsen fanden sich 86,23% W. (84,58—88,31), 12,00% Eiweifs (10,06—13,45), 0,59% Fett (0,50—0,69) und 0,84% Asche (0,75—0,97). Im Dotter waren im Mittel enthalten 51,55% W. (48,17—53,70), 15,61% Eiweifs (14,84 bis 17,09), 30,91% Fett (27,96—32,28), davon 7,19% Lecithin (5,74—7,94), 0,77% P_2O_5-freie Asche (0,62—0,89), 0,21% CaO (0,16—0,24) u. 1,22% Gesamt-P_2O_5 (1,09—1,35). Vf. erörtert ferner die Zus. des gesamten Eies, wie sie sich für die einzelnen Rassen ergibt. Im zweiten Teile seiner Arbeit beschäftigt sich Vf. mit den Beziehungen der Ernährung des Huhnes zur Eierproduktion auch im Vergleich zur Ernährung des Milchviehes. Vf. betont, dafs bei späteren bisher noch fast gänzlich ausstehenden Unterss. über die Ernährung des Huhns, abgesehen von den Eiweifsstoffen, auch die die Respiration unterhaltenden Nährstoffe und vor allem die Ausnutzung und die Produktion des organischen Phosphors zu berücksichtigen wären. (Bull. de l'Inst. Chim. et Bactériol. Gembloux **1903**. [Nr. 73] 39—51. 19/5. 1903. [Nov. 1902.] Gembloux.) MACH.

Agrikulturchemie.

F. Mach, *Agrikulturchemie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1902. (Chem.-Ztg. **27**. 417—22. 2/5.) WOY.

Adolf Mayer, *Bleisand und Ortstein*. Vf. weist darauf hin, dafs eine Erklärung der Unfruchtbarkeit des Bleisandes, die er in früheren Arbeiten aufzuklären suchte, nicht ohne eine Erforschung der Ortsteinbildung möglich ist, da beide stets vergesellschaftet angetroffen werden. Nach einer kritischen Übersicht über die älteren Erklärungen der B. des Ortsteins erörtert Vf. alle in Betracht kommenden Möglichkeiten und hält nach den Ergebnissen der bisherigen und seiner eigenen Unterss. folgende Vorstellung für die annehmbarste: Der Bleisand kann nur in einer Sandschicht entstehen, die sich über dem höchsten Grundwasserstande befindet und von moorigen, die Luft monatelang abschliefsenden Schichten überlagert ist. Aus ihm sind alle pflanzennährenden und sonstige swl. Stoffe durch Einw. der bei Luftabschlufs gebildeten Huminsäuren ausgelaugt. Das Fe_2O_3 geht in Ferroverbb. über und wird daher l., sogar Al-Silikate werden teilweise gel. Unter dem Bleisande entstehen Verhärtungen oder eine Ortsteinschicht, weil hier die Auslaugung aufhört; entweder ist der Grundwasserspiegel erreicht, oder die Ggw. wachsender Mengen von lehmigen Stoffen schlagen die Huminsäuren nieder. Hauptsächlich wird aber die eigentliche Verhärtung durch Übergang des l. Ferrohumats in unl.

Ferrihumat bewirkt, das die Sandkörner verkittet. Der dazu notwendige Sauerstoff kommt offenbar in der trockenen Jahreszeit von oben, passiert die Bleisandschicht, in der nicht viel Oxydation stattfindet, da hier die Vermittlung des Fe fehlt, und die Huminsäuren durch den Frost in schwer zugängliche Körper verwandelt sind. Die auffallende Unfruchtbarkeit des Bleisandes, auf dem auch durch starke und wiederholte Düngungen nur mäfsige Ernten zu erzielen sind, erklärt sich wohl der Hauptsache nach durch gänzlichen Mangel an Pflanzennährstoffen. Durch neuere Vegetations- und Absorptionsverss. scheint jedoch auch die vom Vf. schon früher geäufserte Ansicht bestätigt zu werden, dafs eine chemische Bindung der zugeführten Nährstoffe an die Humusbestandteile stattfindet; nicht nur P_2O_5, sondern auch besonders das K_2O wird in einer Weise gebunden, dafs es in einem für die Pflanzenwurzel unzugänglichen Zustande verharrt. Die K_2O-Absorption für Bleisand und humushaltige Bodenarten ähnlicher Zus. ist jedenfalls als feststehend zu betrachten, wenn auch nicht alle in Alkali l. Humusstoffe die gleiche Absorptionsintensität zeigen. Ob es sich hierbei um eine Okklusion handelt, ist noch nicht zu entscheiden. (Landw. Ver.-Stat. **58**. 161—92. 29/5. 1903. [Mai 1902.] Wageningen. Holl. Reichs-Vers.-Stat.) MACH.

A. Petermann, *Versuche über das Vorhalten einer Gründüngung.* Auf einer frisch umbrochenen alten Wiese und auf einem benachbarten Kulturboden, der lange Zeit keine organische Düngung erhalten hatte, wurden in 3 Jahren nacheinander verschiedene Kartoffelsorten, Futterrüben und Futterbohnen gebaut. Die Parzellen erhielten aufserdem alljährlich eine reichliche mineralische Düngung. Bei den Kartoffeln, besonders bei den frühreifen Sorten, zeigte sich eine günstige Einw. der Gründüngung auf den Ertrag. Sie verminderte dagegen deutlich die Widerstandsfähigkeit der Kartoffeln gegen Krankheiten, erniedrigte den Stärkegehalt der Trockensubstanz und erhöhte den Wassergehalt der Knollen, sowie den Gehalt der Trockensubstanz an N-Verbb. Im zweiten Jahre steigerte die Gründüngung den Ertrag bei den Futterrüben zwar noch deutlich, aber lange nicht in dem Mafse wie im ersten Jahre. Auf die Zus. der Ernteprodd. hatte sie keinen Einfluſs. Im dritten Jahre wurde bei den Futterbohnen eine nennenswerte Wirkung nicht mehr beobachtet. Danach enthält die Wiesennarbe nur wenig leicht assimilierbare N-Verbb. Der Rest des vorhandenen N hätte vielleicht durch eine Kalkung im ersten oder zweiten Jahre besser zur Ausnutzung gebracht werden können. (Bull. de l'Inst. Chim. et Bactériol. Gembloux **1903**. (Nr. 73.) 11—21. 19/5. Gembloux. Berichterstatter ACH. GRÉGOIRE.) MACH.

Ach. Grégoire, *Der Verlauf der Absorption der Phosphorsäure in der Zuckerrübe.* Zur Ermittlung der P_2O_5-Menge, die von der Rübe während der Vegetation unter dem Einfluſs einer reichlichen Superphosphatdüngung aufgenommen wird, hat Vf. in Intervallen von 14 Tagen von dem Vereinzeln bis zur Ernte ein Durchschnittsmuster der den Parzellen entnommenen Proben untersucht. Die Rüben wurden auf einem frisch gestürzten Wiesenboden gebaut und erhielten eine kräftige Nebendüngung mit K_2O und N. Die Verss. haben zu folgenden Beobachtungen geführt, von deren Verallgemeinerung einstweilen noch abzusehen ist: Der Gehalt der Erntetrockensubstanz an P_2O_5 (bestimmt durch Oxydation der getrockneten Probe mit konz. H_2SO_4 u. HNO_3) überstieg erheblich die bisher hierfür angegebenen Werte und betrug 0,78%. Die gröfste Menge wurde während des Monats August aufgenommen. Von der P_2O_5 des Düngers wurde nur ein sehr kleiner Teil ausgenutzt. Die stärkste Ausnutzung fand ganz zu Beginn der Vegetation statt. In dieser Zeit stammte der fünfte Teil der absorbierten P_2O_5 aus dem Dünger. Die Wirkung der P_2O_5-Düngung auf den Ertrag, die trotz des geringen tatsächlich

ausgenutzten Anteils eine recht erhebliche war, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daſs die Rübe sehr frühzeitig die P_2O_5 absorbiert und daher gegenüber anderen Rüben, denen keine leicht aufnehmbare P_2O_5 zur Verfügung steht, einen starken und dauernden Vorsprung gewinnt. Für die Praxis würde sich daraus ergeben, daſs die Rübe einer leicht assimilierbaren P_2O_5 bedarf, und daſs eine Superphosphatdüngung nur dann gut ausgenutzt wird, wenn sie nahe an die Pflanzen gebracht wird, also in Form einer Reihendüngung. Die Verss. sollen fortgesetzt werden. (Bull. de l'Inst. Chim. et Bactériol. Gembloux **1903**. (Nr. 73.) 22—31. 19/5. Gembloux.) MACH.

C. v. Seelhorst, *Untersuchungen über den Einfluſs der schwefelsäurehaltigen Düngemittel auf die Wirksamkeit gleichzeitig gegebener phosphorsäurehaltiger Düngemittel verschiedener Art.* Zur Klarstellung der Frage, ob gröſsere Mengen sauer wirkender Nebendüngemittel die Wirkung von P_2O_5-Düngern beeinflussen, hat Vf. Vegetationsverss. zu Hafer mit *Phosphoritmehl*, *Knochenmehl* und *Thomasmehl* angestellt, bei denen K_2O, bezw. Na_2O teils in Form von Nitraten, teils in Form von Sulfaten oder Chloriden (N wurde hier als Ammoniumsulfat gegeben) mit und ohne starke Beidüngung von $CaCO_3$ angewendet wurde. Das Phosphoritmehl äuſserte bei gleichzeitiger Düngung mit Sulfaten eine deutliche Wirkung, wenn der Boden CaO-arm war. Hauptsächlich lieferte jedoch das Knochenmehl unter dem Einfluſs physiologisch sauer wirkender Nebendüngung Erträge, die den durch Thomasmehl erzielten fast gleich waren, während es bei Nitratdüngung auf kalkarmem Boden kaum, auf kalkreichem Boden fast gar nicht wirkte. Ebenso auffällig äuſserte sich die Einw. der Nebendüngung auf die Entw. der Pflanzen. Vf. betont, daſs dieser Einfluſs im freien Felde eventuell viel weniger zum Ausdruck kommen wird, da häufig ein Auswaschen der ll. Sulfate eintreten dürfte. (J. f. Landw. **51**. 212—22. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

T. B. Wood und **R. A. Berry**, *Samenauslese mittels chemischer Methoden.* Vff. haben es sich zur Aufgabe gestellt, die chemische Zus. der Mutterpflanze, auf die bisher nur in wenigen Fällen Rücksicht genommen wurde, in systematischer Weise zur Vervollkommnung der Kulturpflanzen, zunächst einiger Wurzelfrüchte, heranzuziehen. Nach den Ergebnissen vergleichender Sortenanbauverss. wurden einige der besten Runkelrübensorten ausgewählt und von diesen die trockensubstanzreichsten Wurzeln zur Samenzüchtung verwendet. In gleicher Weise wurde von verschiedenen Kohlrübensorten die beste ausgesucht und von dieser die gehaltreichsten Wurzeln weiter angebaut. Schlieſslich wurden auch von 100 Kohlrabiknollen die mit dem höchsten Trockensubstanzgehalt zur Samengewinnung ausgepflanzt. Über die Ergebnisse dieser Verss., die inzwischen wiederholt werden sollen, wird nach der Ernte der von diesen Samen stammenden Wurzeln berichtet werden. (Proc. of the Cambridge Philosophical Soc. **12**. II. 98—114. 15/5. [2/3.*]; Sep. v. Vff.) MACH.

V. H. Lowe und **P. J. Parrott**, *Untersuchungen über die San-José-Schildlaus. Besprengungsversuche mit Kalk-Schwefel-Salz-Wasser und anderen Mitteln.* Vff. geben einen ausführlichen Bericht über ihre Verss. zur Bekämpfung der San-José-Schildlaus. Die zahlreichsten Verss. wurden mit einer Fl. vorgenommen, die durch Kochen einer Mischung von ungelöschtem Kalk (40 Pfd.), gemahlenem Schwefel (20 Pfd.), Kochsalz (15 Pfd.) und W. (60 Gallonen) gewonnen wurde. Die Besprengung der Obstbäume im Frühjahr mit dieser Fl. erwies sich als ein sicheres und verläſsliches Mittel. Laboratoriumsverss. mit infizierten Äpfeln zeigten, daſs das Mittel sowohl direkt durch seine l. Verbb. als auch durch B. einer Kruste wirkt, die die Entw. der Jungen verhindert. Besprengung der Bäume im Sommer mit Kalk-Schwefel-

Wasser (CaO : S = 10 : 1) tötet ebenfalls die Insekten, ohne die Bäume zu schädigen. Ob ein Schwefel-Kalk-Wasser, bei dessen Herst. zur Umgehung des Kochens Ätznatron oder -kali verwendet wurde, brauchbar ist, soll durch weitere Verss. erprobt werden. Eine Anzahl anderer Mittel lieferte keine besseren Resultate als das erstgenannte. (New-York. Agric. Experim. Stat. Bull. **228**. 391—456. 29/5. 1903. [Dez. 1902]. Geneva.) MACH.

J. C. Brünnich, *Blausäure in Futterpflanzen.* Nach der Entdeckung des in den jungen Pflanzen von Sorghum vorkommenden, bei der Zers. mit W. Blausäure liefernden Glukosids „Dhurrin" durch DUNSTAN und HENRY (Proc. Royal Soc. London **70**. 153; C. **1902**. II. 288) hat Vf. eine Reihe von Verss. ausgeführt, die entscheiden sollten, in welchen Stadien und unter welchen Wachstumsbedingungen die der Familie Sorghum zugehörigen Futterpflanzen am gefährlichsten sind. Zwei Varietäten Sorghum und eine Varietät Mais wurden auf ungedüngtem und auf stark gedüngtem Boden gezogen und in verschiedenen Stadien analysiert. Die Resultate ergaben, daſs sehr junge und unreife Sorghumpflanzen niemals als Futter verwandt werden dürfen. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 148. 29/5. [20/5.*].) HENLE.

Dietrich, *Nachtrag zu den Abhandlungen: „Getrocknete Biertreber", „Getrocknete Brennereitreber" und „Getrocknete Branntweinschlempen".* (Vgl. Landw. Ver.-Stat. **56**. 207. 257 u. 321; C. **1902**. I. 278 u. 787.) Vf. beschreibt an der Hand zahlreicher Abbildungen eine Reihe von App. zur Trocknung von Trebern, Schlempen und sonstigen zu trocknenden Futtermitteln, soweit sie in den genannten Abhandlungen noch nicht oder nicht vollständig genug geschildert worden waren. (Landw. Ver.-Stat. **58**. 241—62. 29/5. Marburg-Hannover.) MACH.

V. Schenke, *Phosphorsaurer Kalk als Futterbeigabe.* In Anlehnung an die einschlägige Literatur erörtert Vf. die Bedeutung einer ausreichenden Zufuhr von P_2O_5 und CaO für den tierischen Organismus, die Bezeichnung, Herst., chemische Zus. und Resorptionsfähigkeit des phosphorsauren Kalkes in seinen wertvollen und minderwertigen Formen, seine Verwendung als Heilmittel, die bei seiner Verfütterung zu beobachtenden allgemeinen Normen, sowie die bisherigen Fütterungsverss. mit Kalkphosphaten. Den Schluſs der sehr eingehenden Mon. bildet eine zusammenfassende kritische Beleuchtung und die Bewertung des phosphorsauren Futterkalkes. (Landw. Ver.-Stat. **58**. 291—312. 29/5. Breslau. Agr.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

St. Weiser, *Über die Verdaulichkeit der Pentosane.* Auf Anregung von TANGL hat Vf. im Zusammenhang mit Fütterungsverss. an Ochsen, Schweinen, Hammeln und Pferd die Verdaulichkeit der Pentosane bestimmt. Die genannten Tiere verdauten fast stets mehr als die Hälfte der mit dem Futter aufgenommenen Pentosane. Die im Vergleich damit ermittelte Verdaulichkeit der gleichzeitig gegebenen Cellulose veränderte sich mit der der Pentosane parallel; je besser die Rohfaser verdaut wurde, desto gröſser wurde auch der Verdauungskoefficient der Pentosane. Da die sog. Hemicellulose nicht nur aus den verschiedenen Hexosanen, sondern hauptsächlich aus Pentosanen besteht und nach GOETZE u. PFEIFFER auch die B. der Cellulose und der Pentosane in der wachsenden Pflanze parallel verläuft, ist dieser Parallelismus leicht verständlich. (Landw. Ver.-Stat. **58**. 238—40. 29/5. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. van't Hoff und **G. Just**, *Die untere Temperaturgrenze der Bildung von Vanthoffit bei 46°.* Der Vanthoffit, $MgNa_6(SO_4)_4$, bildet bei der Entwässerung von Astrakanit unter Aufnahme von Na_2SO_4 das letzte Glied und schliefst sich insofern an den Loeweït an. Die Zus. des letzteren (mit 15% W.) entspricht, wie durch besondere Versuche bei 55—60° ermittelt wurde, der TSCHERMAK'schen Formel $Mg_2Na_4(SO_4)_4 \cdot 5H_2O$. Die tiefste B.-Temperatur des Vanthoffits wurde tensimetrisch und dilatometrisch zu 46° bestimmt. Die obere Existenzgrenze von Astrakanit liegt bei 59°. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 499—503. 7/5. [30/4.*].)
MITTASCH.

J. H. Gladstone und **W. Hibbert**, *Übergangsformen zwischen Kristalloiden und Kolloiden.* Alte Stangen und Gewichte aus Zinn, die in der Erde gefunden wurden, zeigten Krusten von gelben und braunen Hydraten mit sehr kleinen eierähnlichen Körpern. Letztere enthalten „ein gallertartiges, in W. l. Material, dessen Lsg. durch Verdunstung Kristalle mit krummen Kanten, aber von bestimmter Form und meistenteils farblos und hygroskopisch liefert". Natürlicher Zinnstein, sowie durch Dialyse aus Zinnchlorid erhaltenes kolloidales Zinnhydrat ergab ähnliche Resultate. Diese halbkristallinischen Körper stellen nach den Vff. Übergänge zwischen den gallertartigen Kolloiden und den halbkristallinischen Metallhydraten dar. Sie bestehen wohl aus Hydrat mit vielen Wassermolekülen. (Brit. Assoc. Rep. **1901**. 604; Z. Kristall. **37**. 294. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

E. Joukowsky, *Eklogite der Aiguilles-Rouges.* (Forts. von C. **1902**. II. 956.) Innerhalb der Gesteinsreihe vom Eklogit bis zum Granit steigt der SiO_2-Gehalt von 43 auf 74%. Granat und Pyroxen sind stets durch eine Hornblenderinde separiert, so dafs es nahe liegt, die Umwandlung in Hornblende anzunehmen und an die Intrusion eines fremden Elementes zu denken. Die chemische Unters. ergab für den Granat 1, für Pyroxen 2, für Amphibol 3.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverlust	Summe
37,37	21,52	—	28,32	7,85	5,37	—	—	—	100,43
51,28	5,00	2,95	9,58	19,17	11,93	—	—	0,49	100,40
42,14	6,44	14,93	13,31	11,88	10,05	0,34	1,33	0,80	101,22

Beim Pyroxen fällt das Fehlen der Alkalien auf. Bei früheren Analysen mit ähnlichen Resultaten wurde gleichzeitige Entstehung des Amphibols und Pyroxens angenommen, und auch im vorliegenden Falle ist dieselbe möglich und nur die gegenseitige Anordnung so, wie man sie als charakteristisch für die Uralitisation bezeichnet. Geht man die Litteratur durch, so findet man überhaupt, dafs die Umwandlung des Pyroxens in Amphibol eigentlich nur in wenigen Fällen wirklich erwiesen ist. Einen Zusammenhang zwischen beiden Mineralien deuten im vorliegenden Falle indes noch die Umstände an, dafs in der Nachbarschaft der Granite die Eklogite pegmatitisch werden, grofse Hornblenden führen, aber augitfrei sind, dafs die Eklogite um so hornblendereicher sind, je mehr Feldspat sie enthalten, und dafs der Pyroxen alkalienfrei und gegenüber der Hornblende tonerdearm ist. Man wird dadurch geneigt sein, auf eine Stoffzufuhr aus dem Granit und speziell aus dem Feldspat zu schliefsen und hoffen dürfen, dafs synthetisch über die Entstehung beider Mineralien Klarheit gewonnen werden kann. (Arch. Sc. phys. nat. Genève **14**. 261—81.) HAZARD.

S. P. Popoff, *Über Tamanit, ein neues Eisencalciumphosphat.* Das Mineral wurde von SACHS (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. 18—21; C. **1902**.

I. 496) beschrieben und Anapaït genannt, so dafs dieser Name die Priorität hat. Vf. fand: 34,50 P_2O_5, 20,00 FeO, 27,72 CaO, 18,33 H_2O, in Summa 100,55, und stellt hiernach die Formel $(Ca,Fe)_3(PO_4)_2, 4H_2O$ auf. (Z. Kristall. **37**. 267—68.) ETZOLD.

H. Hedström, *Gahnit von der Kupfergrube Snuggen in Helsingland, Schweden.* Das schwarze oder schwarzgrüne Mineral ist mit Kupfer-, Eisen- und Magnetkies in Quarz eingewachsen, hat Glas- bis Fettglanz, sieht in dünnen Splittern bouteillengrün, im Pulver hellgrün aus und bildet Oktaeder mit dem Rhombendodekaeder. D. 4,39.

Al_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	MgO	CaO	SiO_2 (Quarz)	Summe
55,85	9,44	32,11	2,47	Sp.	0,12	99,99

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **1901**. 42—44; Z. Kristall. **37**. 281—82. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

L. H. Borgström, *Mineralogische Notizen. Uwarowit* bildet in Kuusjärvi dünne Überzüge in Drusenräumen eines Quarzites in der Nähe von dessen Kontakt mit serpentinisiertem Olivinfels. Dieser grüne Chromgranat ist der reinste u. frischeste bis jetzt analysierte, besitzt keine Spaltbarkeit, ist ziemlich spröde u. hat muscheligen Bruch. Härte 7—8, D. 3,772. Farbe smaragdgrün. Völliger Isotropismus. Brechungsexponent für grünes Licht 1,8554. Im Kölbchen erhitzt, wird er nach und nach schwarz, gewinnt aber nach dem Erkalten seine Farbe wieder. Vor dem Lötrohr auch in dünnen Splittern unschmelzbar, in SS. unl. Nach Analyse 1 zusammengesetzt aus 90,2% $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ + 6,8% $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ + 1,7% $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ + 1,3% $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$. — *Hackmanit* ist das neue Sodalithmineral aus dem von RAMSAY beschriebenen Tawit der Kolahalbinsel. Er löst sich in verd. HCl unter H_2S-Entwicklung. Aller S ist als Monosulfid, SO_3 ist überhaupt nicht vorhanden. Die von BRÖGGER und BÄCKSTRÖM im „weifsen Ultramarin" angetroffene, dem Sodalith analoge Verb. $Na_4[Al(NaS)]Al_2(SiO_4)_3$ ist auch Bestandteil des Hackmanits, und zwar ist derselbe ein Sodalith mit 6,23% „weifser Ultramarinverb." als isomorpher Beimischung. Der Hackmanit bildet stets isotrope Rhombendodekaeder, seine hellviolette Farbe verschwindet am Tageslicht, Härte 5, D. 3,32—3,33, er ist ältester Bestandteil des Tawits, idiomorph gegen den Ägirin, randlich bisweilen in Natrolith umgewandelt und besitzt die Zus. 2.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cl	S	Ab O entspr. Cl u. S	Summe
1.	36,79	1,93	27,54	0,41	32,74	0,50	—	—	—	—	—	99,63
2.	36,99	31,77	—	0,17	0,05	—	25,84	0,16	6,44	0,39	1,64	100,17

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **1901**. 557—66; Z. Kristall. **37**. 283—85. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

R. H. Solly und **H. Jackson**, *Der Liveingit, ein neues Mineral aus dem Binnental.* Die einzigen beiden Kristalle sind monoklin (ac = 89° 45½') dem Rhatit und Sartorit etwas ähnlich. Zus. Pb 47,58, S 24,91, As 26,93, demnach Formel $4PbS \cdot 3As_2S_3$. (Proc. Cambridge Phil. Soc. **11**. 239; Z. Kristall. **37**. 304. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. W. Evans, *Analcim als gesteinsbildendes Mineral.* Ein in Begleitung von Nephelinsyenit Gänge im Diorit und Gabbro am Mt. Girnar in Kathiawar (Indien) bildendes Gestein besteht aus grüner und brauner Hornblende und blafsgrünem Augit in einer isotropen, farblosen Muttersubstanz mit dem Brechungsindex, der D. und der Zus. des Analcims, welche bisweilen Nephelin einschliefst. Das Gestein ist also ein Monchiquit, u. jene Muttersubstanz hält Vf. nicht für ein Glas, sondern

wegen Spuren von Spaltbarkeit u. der Anordnung der Einschlüsse für Analcim. Bei rascher Abkühlung könnte aus dem eutektischen Gemisch auch Glas werden. Vf. hält den Analcim für primär, nicht für entstanden aus Glas oder Leucit durch Wasseraufnahme. Nach der Analyse unten scheint der aus einem Schmelzfluſs entstandene Analcim etwas mehr K_2O zu enthalten als der auf nassem Wege gebildete.

SiO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	$K_2O + Na_2O$	H_2O	Summe	D.
52,79	21,60	1,96	0,66	14,80	8,19	100,00	2,2.

(Quart. Journ. Geol. Soc. London **57**. 38—54; Z. Kristall. **37**. 304—5. Ref. Bowman.) Etzold.

J. Loczka, *Über den Berthierit von Bräunsdorf.* Die seitherigen Analysen zeigen wenig Übereinstimmung, weil das Mineral nicht von beigemengtem Quarz und Pyrit zu trennen ist. Indem Vf. den in HCl unl. gebliebenen Pyrit wog und bei einer reinen Pyritprobe bestimmte, wie viel prozentarisch unl. in HCl ist, erhielt er, daſs dem Berthierit etwa 3,29% Pyrit beigemengt sind. Nun stellte sich aber auch Antimonit als Verunreinigung heraus, wurde dieser durch $17^1/_2$stündiges Behandeln mit 8,1%ig. Kaliumsulfhydratlsg. entfernt, so erhielt man ganz dünne, der Länge nach gestreifte, gegenüber dem Originalmaterial dunkler graue u. weniger glänzende Berthieritlamellen, dieselben gaben nach Abzug des Unl. die Zus. 1., während unter 2. die der vermuteten Formel $FeS \cdot Sb_2S_3$ entsprechenden Zahlen angegeben sind.

	S	Sb	As	Fe(Zn,Mn)	Cu	Summe
1.	29,75	55,42	Sp.	13,50	0,10	98,77
2.	30,24	56,55	—	13,21	—	100,00

Es ist also zu vermuten, daſs höherer Antimongehalt stets auf Antimonitverunreinigung zurückzuführen ist. (Z. Kristall. **37**. 379—85.) Etzold.

E. Artini, *Über eine neue im Granit von Baveno gefundene Mineralgattung.* Das Mineral bildet weiſse, zeolithartige, radialstrahlige Aggregate auf Feldspatkristallen. Monoklin bei scheinbar rhombischer Symmetrie, 1,1751 : 1 : 0,7845, $ac = 89°17^1/_2'$. Härte $5^1/_2$, D^{20}. 2,72. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Doppelbrechung ziemlich schwach. Das Mineral schmilzt leicht mit Intumeszenz, wird durch starke SS. schwach angegriffen. Formel $Ca_2Al_2Si_6O_{16} \cdot H_2O$. Das Identifizieren mit Ptilolith ist nach Vf. nicht angängig.

H_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	$Na_2O + K_2O$	Summe
2,49	56,93	15,42	24,47	0,12	0,29	99,73

(Rend. R. Accad. Lincei **10**. (2. Sem.) 139—45; Z. Kristall. **37**. 389—91. Ref. Riva.) Etzold.

G. B. Traverso, *Über die Entdeckung des Scheelit von der Grube „su suergiu" bei Villa Salto (Sardinien).* Der mit Quarz und Calcit vermengte Scheelit findet sich in kleinen Linsen in Antimonerz eingebettet. Ein ausgewähltes Exemplar hatte folgende Zusammensetzung:

WO_3	CaO	CO_2	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	H_2O	As	Sb
55,500	12,913	7,600	9,717	0,400	1,100	1,050	13,650	0,003	Sp.

(Resocconti delle Riunioni d. Soc. Mineraria Sarda. Iglesias [8] **6**. 8—9; Z. Kristall. **37**. 396. Ref. Riva.) Etzold.

S. Squinabol und **G. Ongaro**, *Über Pelagosit.* Der Pelagosit von Cappara (Tremiti-Inseln) wird für eine Calcitvarietät mit höherer D. und Härte erklärt. D.

2,835, Härte 4. (Riv. di Min. e Crist. Padua **26**. 44—57; Z. Kristall. **37**. 400. Ref. TACCONI.) ETZOLD.

L. Colomba, *Über einen Jadeïtit von Cassine (Acqui)*. Ein Gerölle besteht namentlich aus grasgrünem Pyroxen der Jadeïtreihe. Letzterer hat die Formel $7Al_2(SiO_3)_3 \cdot 6FeSiO_3 \cdot 4CaSiO_3 \cdot 4MgSiO_3 \cdot 5Na_2SiO_3$ oder $7Al_2O_3 \cdot 6FeO \cdot 4MgO \cdot 4CaO \cdot 4Na_2O \cdot 40SiO_2$ ist also eisenhaltiger Jadeït nicht Chloromelanit.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
55,98	18,02	10,01	5,30	3,63	7,04	Sp.	0,29	100,27

(Riv. di Min. e Crist. **27**. 18—27; Z. Kristall. **37**. 402. Ref. RIVA.) ETZOLD.

A. K. Coomára-Swámy, *Über das Vorkommen von Korund als Kontaktmineral zu St. Paul, unweit Morlaix, Finistère.* Quarzarmer Granit enthält Einschlüsse der umliegenden Glimmerfelse. Die Einschlüsse bestehen aus Biotit, Muskovit, Plagioklas, Andalusit, Pyrit, Magnetit, grünem Spinell, Sillimanit und Zirkon mit reichlichen, bis 1,7 mm messenden u. 0,5 mm dicken Tafeln von sapphirblauem Korund nebst Körnern von solchem. Diese Korunde sind zweifellos ein Prod. der Einw. des Granitschmelzflusses auf die Einschlüsse, und das V. ist ähnlich dem des südlichen Indiens. (Quart. Journ. Geol. Soc. London **57**. 185—88; Z. Kristall. **37**. 305. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

F. Millosevich, *Über einige Alunogenvorkommen der Umgebung von Rom.* Die Wände einer natürlichen Höhle bei Magugnano unweit Viterbo sind mit weifsen oder grünlichweifsen Alunogeninkrustationen bedeckt. Das Mineral bildet dünne und kleine, lamellare Aggregate mit Perlmutterglanz und ist in W. vollkommen l. Zus.: Al_2O_3 16,02, SO_3 37,34, H_2O 46,48, Fe_2O_3 Spur, in Summa 99,84, also Formel $Al_2(SO_4)_3 + 16H_2O$. Bezüglich der Entstehung meint Vf., dafs die Feldspäte an den Tuffwänden zers. worden seien durch Exhalationen von CO_2 und unter Mitwirkung von durch Oxydation aus H_2S entstandener H_2SO_4. Tatsächlich entstand nach zweimonatlicher Einw. von H_2S auf Kaolin unter Luftzutritt die Verb. $Al_2(SO_4)_3$. (Boll. Soc. Geol. Ital. Roma **20**. 263—70; Z. Kristall. **37**. 395. Ref. TACCONI.) ETZOLD.

A. Pelloux, *Scheelit vom Simplontunnel.* Das Mineral bildet bis 2 cm grofse Kristalle in einem dem Antigoriogneifs eingeschalteten Quarzit. (Bollett. del Naturalista. Siena **21**. 7; Z. Kristall. **37**. 407. Ref. RIVA.) ETZOLD.

Henri Moissan, *Über das Vorkommen von Argon, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen in den Gasen der Fumarolen des Mont Pelé.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 434—37. 20/5. — C. **1903**. I. 355.) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über das Vorkommen von Argon in den Gasen der Bordeu-Quelle von Luchon und über das Vorkommen von freiem Schwefel in dem Schwefelwasser der Grotte und den zum Inhalieren dienenden Dämpfen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 437—42. 20/5. — C. **1903**. I. 356.) DÜSTERBEHN.

G. A. Goyder, *Über einen südaustralischen Meteoriten.* Gewicht des bei Adelaide gefundenen Eisens 3325 g, D. 7,693. Ätzung erzeugt NEUMANN'sche und WIDMANSTÄTTEN'sche Figuren. Zus.: Kamacit, Tänit mit Troilitkörnern u. wohl auch etwas Schreibersit.

Fe	Ni	Co	S	P	Summe
88,85	9,07	0,34	0,75	0,27	99,31.

(Trans. Roy. Soc. South Australia **25**. 14; Z. Kristall. **27**. 310. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

John Bridgeford Coppock, *Analyse des Vulkanstaubes von „la Soufrière“*. Die Analyse des am 7. und 8. Mai 1902 in Barbados gefallenen Staubes ergab nach dem Trocknen bei 120°: SiO_2 53,95%, TiO_2 0,82, P_2O_5 0,12, SO_3 0,37, Cl 0,22, Al_2O_3 19,21, Fe_2O_3 2,95, FeO 4,78, CaO 8,85, MgO 4,15, Na_2O 3,82, K_2O 0,71, MnO 0,31. Spuren von Cu und Ni weisen auf geringe Mengen Olivin hin, der für die benachbarten St. Vincent-Vulkane charakteristisch ist. Das mittlere Gewicht der größten Teilchen betrug 0,0001 g; D. 2,6; 3,3% waren magnetisch. (Chem. News **87**. 233—34. 15/5. Stroud. Glos. Science Schools.) MITTASCH.

Analytische Chemie.

Hollard und **Bertiaux**, *Elektrolytische Trennung 1. von Mangan und Eisen, 2. von Aluminium und Eisen oder Nickel, 3. von Zink und Eisen.* 1. Der Übelstand, daſs bei gleichzeitiger Abscheidung von Fe an der Kathode und Mn (als Peroxyd) an der Anode ein Teil des Fe als höheres Oxyd an der Anode auftritt, läſst sich durch Anwendung von SO_2 völlig beseitigen. Die Vff. fügten zur Lsg. von Fe- u. Mn-Sulfat 5 g Citronensäure, 25—50 ccm gesättigte SO_2-Lsg. und einen geringen Überschuſs von NH_3. Verwendet man als Kathode ein Pt-Netz mit groſser Fläche, als Anode eine Pt-Spirale, so scheidet sich (bei 48° und 1 Amp.) das Fe völlig an der Kathode ab, ehe Mn an der Anode erscheint. Der Fe-Nd. wird in H_2SO_4 gel. u. mittels $KMnO_4$ bestimmt. Hierauf nimmt man die vorher als Anode dienende Spirale als Kathode, ein Pt-Blech als Anode und erzielt bei 90—95° und 1 Amp. in einigen Stunden vollständige Abscheidung von Mn aus der Fe-freien Lsg. (nachdem der Überschuſs von SO_2 durch anodischen O oxydiert worden ist). Da der erhaltene Mn-Nd. schwankende Zus. hat u. nicht fest haftet, so bestimmten die Vff. das Mn volumetrisch. Durch $^1/_4$—$^1/_2$-stündiges Verweilen der Anode in ammoniakalischer Lsg. (nach Aufhebung des Stromes) wird eine Umwandlung aller Superoxyde in MnO_2 bewirkt. Die MnO_2-Elektrode wird zusammen mit den zu Boden gefallenen Teilen des Nd. in HCl gebracht, hierauf KJ zugesetzt, mit CS_2 geschüttelt, 30 Minuten stehen gelassen und titriert, bis CS_2 keine Rosafärbung mehr zeigt.

2. und 3. In gleicher Weise gestattet die Anwendung von SO_2 auch eine Trennung des Fe von Al u. Zn. Im ersteren Falle verhindert SO_2 das Ausfallen von Tonerde u. basischer Fe-Salze. Im letzteren Falle wird zur Lsg. beider Sulfate SO_2 zugefügt, mittels NaOH ziemlich neutral gemacht u. mit KCN u. NaOH versetzt. Bei Elektrolyse in der Kälte (Stromstärke 0,3 Ampère) scheidet sich Zn allein ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1266—68. [25/5.*].) MITTASCH.

Ph. A. Guye und **St. Bogdan**, *Physikalisch-chemische Analyse physiologischer Flüssigkeiten.* Die Arbeit bezweckt eine Prüfung der wichtigsten physikalisch-chemischen Methoden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf physiologische Fll., bezw. eine Umänderung der gebräuchlichen Apparate in dem Sinne, daſs die Messungen geschwind und mit wenig Material ausgeführt werden können. Der Brechungsindex läſst sich leicht mit dem Refraktometer nach PULFRICH bestimmen. Für die Unters. der inneren Reibung empfehlen sich etwas weitere Kapillaren, die mit Amylalkohol geaicht werden, dessen Viskosität vorher durch Vergleich mit Bzl. in einem gewöhnlichen App. ermittelt worden ist. Für Leitfähigkeitsmessungen haben die Vff. ein Widerstandsgefäſs von ca. 1 ccm Inhalt und umgekehrter T-Form konstruiert, das seitlich die Elektroden enthält, während der mittlere emporragende Teil zur Füllung u. zur Einführung des Thermometers dient. Wie dieses Gefäſs, so wird auch ein modifizierter App. für kryoskopische

Messungen durch Figuren veranschaulicht. Ein cylindrisches Glasgefäfs ist mit Ä. gefüllt, der durch hindurchgeblasene trockene Luft gekühlt wird. Durch den Deckel des Gefäfses ist das doppelwandige, unten verengerte Gefriergefäfs geführt; das Thermometer, das durch eine innen an der Verengerungstelle befindliche durchbohrte Ebonitscheibe in senkrechter Lage gehalten wird, dient zugleich als (durch einen Motor betriebener) Rührer. 1—1½ ccm sind zur Füllung des Gefäfses ausreichend; die Genauigkeit der Messung beträgt ca. 0,01°.

Als Vers.-Fl. diente Harn, an welchem einerseits die gewöhnlichen Bestst. (Gehalt an NaCl, P_2O_5, Harnstoff, D.) ausgeführt, andererseits die elektrische Leitfähigkeit, die Gefrierpunktserniedrigung, der Reibungskoeffizient u. der Brechungsindex ermittelt wurden. Pathologischer Harn zeigte stark erhöhte Leitfähigkeit, gröfsere Gefrierpunktserniedrigung, Abnahme der Viskosität und der Refraktion. Beim Aufbewahren des Harnes wurden schon nach 12 Stdn. deutliche Änderungen der physikalisch-chemischen Konstanten (insbesondere Erhöhung der Leitfähigkeit) beobachtet, die auf das Eintreten durch gewöhnliche Mittel nicht nachweisbarer chemischer Veränderungen schliefsen lassen. Betreffs der Zahlenangaben sei auf das Original verwiesen. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **15**. 502—13. 15/5.)

MITTASCH.

Mats Weibull, *Zur Analyse von Wiborghphosphat und Thomasphosphat.* Bei Best. der citronensäurelöslichen P_2O_5 in Wiborghphosphat, das durch Schmelzen von Apatit mit Soda gewonnen wird und nach Vf. als ein Ortosilikophosphat von Ca und Na aufzufassen ist, wurde beobachtet, dafs sich dem in der fast Fe-freien Lsg. erzeugten Nd. von $Mg(NH_4)PO_4$ reichlich SiO_2 beimengt, nach Zusatz von Fe-Salzen dagegen nicht. Bei weiterer Verfolgung dieser Erscheinung hat Vf. gefunden, dafs nach Zufügung von etwa 1 ccm einer 10%igen Eisenchloridlsg. (0,1 g Fe auf 0,5 g Phosphat) bei der direkten Fällungsmethode dieselben Werte wie nach der Molybdänmethode erhalten wurden. Dasselbe gilt für das durch Schmelzen von Rohphosphat, Kreide, Kalisalzen und Sand hergestellte *Woltersphosphat*. Auch bei Thomasmehl-Unterss. hält Vf. einen Zusatz von Fe-Salzen für empfehlenswert. Ein näher geprüftes unnormales Thomassmehl verhielt sich sehr ähnlich wie die genannten Phosphate u. gab nur einen sehr kleinen Teil seines Fe an Citronensäurelsg. ab. Nach Vf. ist das Fe hier in Form von Magnetit vorhanden, bei n. Thomasmehlen dagegen als Phosphat oder Silikat. Zusatz von Fe (ein unnötig grofser Überschufs ist zu vermeiden) beeinflufst die Resultate auch bei n. Thomasmehlen nicht. Mn oder Al vermögen das Fe nicht zu ersetzen. Um die SiO_2 in Lsg. zu halten, ist etwa die halbe Menge Fe nötig. Ob man die mit Fe versetzten Lsgg. stehen lassen darf, mufs noch durch weitere Unterss. entschieden werden. (Landw. Ver.-Stat. **58**. 263—74. 29/5. Alnarp. Chem. Lab.)

MACH.

A. Waegner u. **A. Müller**, *Bestimmung des Cers.* In ihrer Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 282; C. **1903**. I. 536) über die volumetrische Bestimmung des *Cers* haben die Vff. das *Wismuttetroxyd* zur quantitativen Oxydation der Cerosalzlsgg. benutzt; inzwischen haben sie gefunden, dafs bereits GIBBS (Proceed. Amer. Acad. of Arts and Sciences **38**. 260; Amer. Chem. J. **15**. 546) das gleiche Oxydationsmittel zum qualitativen Nachweis von Cer verwendet hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1732. 23/5. [29/4.] Wien. Lab. f. chem. Technol. anorgan. Stoffe an d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Cl. Winkler, *Zur Zusammensetzung des Eisens von Ovifak in Grönland und der bituminösen Kohle (Kolms) aus der cambrischen Formation Westergötlands.* Im *Ovifakeisen* war Kohlenoxyd nicht vorhanden. IWANOFF erhielt bei bereits verwittertem Material 2,03% in wss. Lsg., 89,03 in saurer Lsg. und 8,96% Unl. Die

wss. Lsg. hat Zus. 1., die saure Zus. 2. — *Kolm* werden die bituminösen Kohlenlinsen im cambrischen Alaunschiefer Westergötlands u. Nerikes genannt. Dieselben sind mitunter so reichlich, daſs sie als Brennmaterial benutzt und vielleicht auf Uran ausgebeutet werden können. Auch die Asche der in den dortigen Eisenerzlagerstätten und Pegmatitgängen vorkommenden anthracitähnlichen Mineralien enthält häufig Uran. So lieferte ein solches die Eriksgrube bei Hellefors 12% Asche mit 0,8% Uranoxydul, eins der Dannemoragrube 0,06% U_3O_8, eins der Lilla Kallmoragrube in 13% Asche 7% Uranoxydul nebst Cerit- und Gadoliniterden. NORDENSKJÖLD fand in pennsylvanischem Grahamit in 2,6% Asche 2% Uranoxydul und ebensoviel Nickeloxyd. Der Huminit des wermländischen Nullabergneiſses ist ebenfalls uranhaltig. Eine Kolmprobe wurde von LIEBERT analysiert und gab Zus. 3. Die rote Asche lieferte die Zus. 4., während in einer anderen Aschenprobe nur 1,68% U_3O_8 gefunden wurden.

	Asche	C	H	O	N	S	H_2O	Fe	Na	K	Mg
1.	—	—	—	0,01	—	—	—	0,57	0,18	0,11	0,01
2.	—	2,29	—	4,42	—	0,18	3,21	75,34	—	—	0,04
3.	22,28	60,24	4,64	3,50	0,50	3,99	4,85	—	—	—	—

	Cl	SO_3	Ni	Co	Cu	Ca	Mg
1.	0,68	0,47	—	—	—	—	—
2.	0,96	0,06	1,85	0,48	0,13	0,07	—

	U_3O_8	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_3O_4	MgO	CaO	$K_2O + Na_2O$	SO_3	SiO_2
4.	2,87	19,65	21,14	0,32	1,58	Sp.	5,98	0,60	49,86.

(Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. **1901**. 495—503. 505—13; Z. Kristall. **37**. 286—88. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

A. Trillat, *Nachweis des Bleis und Mangans. Tetramethyldiamidodiphenylmethan*, $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, gibt in essigsaurer Lsg. mit gewissen Metalldioxyden (Pb, Mn und Cu) eine in der Hitze beständige, prächtige, blaue Färbung. Besonders empfindlich ist die Rk. beim Blei- und Mangandioxyd. — Zur Herst. des Reagenzes erhitzt man ein Gemisch von 30 g Dimethylanilin, 10 g Formaldehyd, 200 ccm W. und 10 g H_2SO_4 eine Stunde lang auf dem Wasserbade, macht nach dem Erkalten mit NaOH stark alkal., destilliert den Überschuſs an Dimethylanilin mittels Wasserdampf ab und kristallisiert den Rückstand aus A. um. 5 g der reinen Base löst man in 100 ccm 10%ig. Essigsäure und bewahrt das Reagens, vor Licht geschützt, in gut verschlossener Flasche auf. Die Lsg. darf weder in der Kälte, noch in der Siedehitze eine Blaufärbung erkennen lassen. Freie Mineralsäuren, insbesondere aber Chlor, dürfen bei der Rk. nicht zugegen sein. — Durch das Reagens ist PbO_2 noch in einer Menge von $^1/_{2\,000\,000}$ nachweisbar, dagegen reagieren Bleisalze nicht. Man überführt die zu untersuchende Asche in ein Sulfatgemisch, oxydiert dieses durch NaOCl (auf 0,01 g Substanz 2 Tropfen einer gesättigten NaOCl-Lsg.), entfernt das Chlor sorgfältig durch Glühen oder Auswaschen und prüft den Rückstand mit dem Reagens auf die Ggw. von Pb. Auf diese Weise lieſs sich Pb in Quellw. nachweisen, das eine Bleiröhrenleitung passiert hatte, ferner in Regenw., das 48 Stdn. über Bleischrot gestanden hatte, etc., und zwar in Fällen, wo andere Methoden ein negatives Resultat gaben. Auch käufliches NaOH und KOH enthielt sehr häufig Spuren von PbO_2 oder MnO_2. Um Irrtümer durch die Ggw. von Mn auszuschlieſsen, wäscht man die Asche nach der Überführung in die Sulfate mit W. aus.

Zum Nachweis des Mn genügt es, die Asche der vorher alkal. gemachten Substanz mit NaOH zu erhitzen und darauf das Reagens und etwas mit Eg. angesäuertes W. zuzusetzen; beim Erhitzen erscheint eine blaue Färbung, die beim

Erkalten verschwindet, beim nochmaligen Erhitzen von neuem auftritt. Cu-Salze geben unter den gleichen Bedingungen, wenn auch weniger leicht, eine ähnliche Farbenrk. Nachgewiesen wurde Mn auf diese Weise in 0,01 g Asche der Kartoffeln, Runkelrüben, Georginenwurzeln, verschiedenen Leguminosen, der Lakkase, sowie des Eichen-, Kastanien- und Russalaextraktes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1205—7. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

C. Montanari, *Technische Bestimmung des Quecksilbers in den armen Zinnobererzen nach der Methode von J. Personne.* Wenn auch diese Methode nach FRESENIUS (Z. anal. Ch. **2**. 381) etwas zu hohe Resultate liefert, so empfiehlt sie sich doch für technische Bestst. Besonders bei Hg-armen Erzen ist die Methode von RIVOT zu umständlich und auch ungenau. Vf. benutzt Königswasser, vermeidet aber die bei einem solchen Angriff zu befürchtenden Verluste durch eine geeignete Vorrichtung, die den Dämpfen vom Königswasser während des Angriffs den Abzug gestattet. Bei diesem auch noch zweckmäßig abgekürzten Verf. erhielt Vf. etwas zu hohe Zahlen, erklärt aber dasselbe für das einfachste und zuverlässigste. (Gaz. chim. ital. **33**. I. 155—60. 8/5. 1903. [6/8. 1902.] Pisa. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH.

Wauters, *Nachweis von Cottonöl und von Sesamöl in Fetten.* Verläßlicher als das BECCHI'sche ist nach Vf. das HALPHEN'sche Reaktiv. Vf. verwendet auf 2 bis 3 ccm Fett ein gleiches Volumen Amylalkohol und S-haltigen CS_2 und erhitzt im sd. Wasserbade. Bis zu 0,25% *Cottonöl* läßt sich nachweisen, wenn man das Öl durch Erhitzen mit reiner gewaschener Tierkohle auf 50° vorher entfärbt. Das HALPHEN'sche Reaktiv bewährt sich auch bei alten ranzigen Cottonölen und kann ferner zum Nachweis von Cottonöl in Schmalz, Butter und Margarine, eventuell nach vorheriger Entfärbung, dienen. Auch die Fettsäuren von Butter u. Margarine geben die HALPHEN'sche Rk., dürfen aber nicht vorher getrocknet sein. Butter aus der Milch von mit Cottonölkuchen gefütterten Kühen gibt die HALPHEN'sche Rk., aber höchstens eine Färbung wie bei Ggw. von 1% Cottonöl. Auch zum Nachweis von *Sesamöl* mit Furfurolsalzsäure entfernt Vf. die Farbstoffe zuvor mittels Tierkohle, wodurch die Färbung des Sesamöles nicht leidet, die Rk. aber zuverlässiger wird. So gab *Oleomargarine* mit 0,25% Sesamöl die charakteristische Färbung. Fütterung mit Sesamölkuchen veranlaßt nicht den Eintritt der Sesamölrk. (Les Corps Gras industriels **29**. 323—24. 15/5.) ROTH.

H. Baubigny u. **G. Chavanne**, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Halogene in den organischen Verbindungen.* Das Verf. besteht in der Oxydation der organischen Verb. durch Chromsäuregemisch, wobei, wenn Halogene zugegen sind, Chlor u. Brom selbst in Ggw. eines Ag-Salzes freigemacht werden, während das Jod völlig als Jodsäure zurückgehalten wird. Es läßt sich auf diese Weise eine Trennung des Jods vom Cl u. Br ausführen; außerdem ist die Verbrennung (von 0,3—0,4 g Substanz) in etwa 10 Minuten beendigt. Vff. beschreiben zunächst die Best. des Jods. — In einen Erlenmeyerkolben von 150—200 ccm Fassungsvermögen gibt man etwa 40 ccm H_2SO_4 (D. 1,84), 1—1,5 g $AgNO_3$ u. 4—8 g $K_2Cr_2O_7$, löst die Salze nach einander durch Erwärmen auf und läßt in die abgekühlte Lsg. das die zu analysierende Substanz enthaltende, kleine Glasröhrchen hineingleiten. In den meisten Fällen ist zur völligen Verbrennung der Substanz Erhitzen nötig, doch soll die Temperatur nicht über 150—170° gesteigert werden. Sobald die Entw. von O beginnt, entfernt man die Flamme u. rührt noch 4—5 Minuten lang. Nach dem Erkalten verd. man die M. mit 140—150 ccm W., reduziert die in Lsg. befindliche Jodsäure (u. Chromsäure) durch eine gesättigte, wss. SO_2-Lsg. u. filtriert das entstehende, unter diesen Versuchsbedingungen völlig unl. AgJ ab.

Die sich bisweilen beim Erkalten der wss. Lsg. abscheidenden, Jodat einschliefsenden Silberchromatkristalle löst man durch Erwärmen unter Zusatz von Ammonnitrat wieder auf und reduziert sodann die Lsg. mittels SO_2. Wird sehr viel SO_2 verwendet, so ist manchmal das AgJ durch beigemengtes metallisches Ag, welches durch Reduktion des Ag_2SO_4 entstanden ist, grau gefärbt. Man entfernt diese Beimengung von metallischem Ag durch Behandlung des AgJ mit h. verd. HNO_3 [1 + 3]. — Ausgeführt wurde diese Best. an Jodoform, Äthylenjodid, Tetrajod pyrrol, Dijodanilin-3,4, o-Jod-phenol und Trijodphenylbenzoat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1197—99. [18/5.*].) DÜSTERBEHN

A. Buisine, *Neues Verfahren zum Bestimmen des Glycerins.* (Fortsetzung von C. **1903**. I. 1377). Das Gemisch von KOH u. Kalikalk reagiert auf Glycerin bei 350° nach folgender Gleichung: $C_3H_8O_3 + 4KOH = 2K_2CO_3 + 6H + CH_4$, d. h. das bei 300° noch beständige Acetat wird bei 350° in Carbonat und Methan zers. 1 g Glycerin entw. demnach bei 350° 967 ccm Gas (reduziert auf 0° und 760 mm Druck.) Zur Best. des Glycerins mischt man 0,2—0,5 g Glycerin mit 4—5 gepulvertem KOH und 15—20 g Kalikalk und erhitzt das Gemisch eine Stunde im Hg-Bade auf 350° (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1204—5. [18/5.*].) DÜSTERB.

N. Nedokutschajew, *Zur Frage der Bestimmung der Eiweifsstoffe und einiger anderen Stickstoffverbindungen in den Pflanzen.* Vf. hat die Ergebnisse seiner früheren Arbeit über die Umwandlungen der N-Verbb. beim Reifen einiger Getreidearten (Landw. Vers.-Stat. **56**. 303; C. **1902**. I. 728) unter Benutzung des LASZCZYNSKI'schen Verf. (Z. ges. Brauw. **1889**. 22) zu kontrollieren gesucht. Danach wird ein wss. Auszug, der die Eiweifse u. Albumosen enthält, unter $1^1/_2$ Atm. Druck (ca. 112° C.) erhitzt, von den dabei gerinnenden Eiweifsen befreit und im Filtrat die Albumosen durch Sättigung mit $ZnSO_4$ ausgefällt. Die Untersa., die mit Weizenkörnern verschiedenen Reifestadiums durchgeführt wurden, haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Unreife und reife Weizenkörner enthalten in W. l. Eiweifsstoffe, die erst durch Erhitzen unter $1^1/_2$ Atm. Druck vollständig gerinnen; ein die Resultate beeinflussender Zerfall wurde nicht beobachtet. Aufserdem lassen sich aus demselben Material durch $ZnSO_4$ Albumosen ausfällen. Die Gesamtmenge der Eiweifsstoffe wird nach diesem Verf. etwas höher gefunden als bei der Eiweifsbest. nach STUTZER; die Albumosen werden durch $Cu(OH)_2$ nicht vollständig gefällt. In den Körnern aller Reifestadien finden sich aufserdem erhebliche Mengen von N-Verbb., die durch Phosphorwolframsäure fällbar sind. Ein unbedeutender Anteil davon sind Xanthinbasen. Die Ergebnisse der quantitativen und der vorläufigen qualitativen Unters. gestatten die Annahme, dafs die unreifen Körner ein kompliziertes Gemisch kristallisierender N-Verbb. enthalten, deren Abnahme beim Reifen darauf hindeutet, dafs ihnen bei der B. des Reserveeiweifses der Körner eine wichtige Rolle zukommt. (Landw. Vers.-Stat. **58**. 275—80. 29/5. Zürich. Agrik.-Chem. Lab. d. Polytechn.) MACH.

Stephan Weiser und **Arthur Zaitschek**, *Über Stärkebestimmung in pentosanhaltigen Substanzen.* Bei der gebräuchlichen Stärkebest. in Futtermitteln u. dergl. löst sich beim Kochen unter Druck auch ein Teil der Pentosane und wird bei der nachherigen Inversion in Pentosen übergeführt, die FEHLING'sche Lsg. ebenfalls reduzieren. Anläfslich von Ausnutzungsverss. mit Stärke haben Vff. auf Anregung von TANGL den durch die gel. Pentosane verursachten Fehler zu bestimmen und eine diesen Fehler beseitigende Methode auszuarbeiten gesucht. Aus zahlreichen hierauf bezüglichen Unterss. ergab sich, dafs die Dextrose und die Pentosen die Reduktionsfähigkeit der Lsg. mit zunehmender Konzentration in fast gleichem Ver-

hältnis verringern, und daſs die Reduktionsverminderung fast ganz dieselbe ist, ob die Menge des vorhandenen reduzierenden Zuckers mit Dextrose oder einer Pentose vergröſsert wird. Zu berücksichtigen ist auch, daſs beim Kochen mit 12%ig. HCl nicht nur aus den Pentosanen, sondern auch aus Dextrose etwas Furfurol entsteht, u. zwar 0,36% der vorhandenen Dextrose (= 0,65% Pentose). Man verfährt daher in folgender Weise: Aus der stärkehaltigen Substanz bereitet man wie üblich die Zuckerlsg. und bestimmt ihre Reduktionsfähigkeit nach PFLÜGER (PFLÜGER's Arch. **69**. 399; C. **97**. I. 1260). In einem anderen Teil der Lsg., die passend eingeengt und bis zu einem Gehalt von 12% mit HCl versetzt wird, bestimmt man den Gehalt an Pentosen, der um 0,65% der gleichzeitig vorhandenen Dextrose zu kürzen ist. Dieser korrigierte Pentosegehalt entspricht einer Cu-Menge, die mit dem Reduktionswert der gleichen Menge Dextrose fast ganz übereinstimmt, da die B. eines Gemenges von Arabinose und Xylose aus den gel. Pentosanen anzunehmen ist, und der mittlere Reduktionswert der beiden Pentosen dem der Dextrose gleich kommt. Die dem experimentell gefundenen Cu entsprechende Dextrose ist also einfach um den Pentosegehalt (korrigiert) zu kürzen und der Rest auf Stärke umzurechnen. Die durch Ggw. von Pentosen entstehenden Fehler sind um so gröſser, je reicher die Substanz an Pentosanen, und je ärmer sie an Stärke ist. Eine derartig ausgedehnte Analyse besitzt auch für die Beurteilung der Futtermittel u. der N-freien Extraktstoffe unverkennbare Vorteile. (Landw. Ver.-Stat. **58**. 219—31. 29/5. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Stat.) MACH.

St. Weiser und **A. Zaitschek**, *Über die Bestimmung der Kohlenhydrate im Kote.* Die bei Fütterungsverss. mit Geflügel sich als notwendig erweisende Stärkebestimmung in den Fäces konnte, da bei diesen Kot und Harn gemischt ist, durch Ggw. fremder reduzierender Stoffe bei der Reduktion mit FEHLING'scher Lsg. event. sehr ungenau werden. Vff. haben daher versucht, das sehr zuverlässige Verf. von UDRÁNSZKY und KOCH zur Best. von Zucker im Harn zu verwenden, das auf der Ausfällung aller reduzierenden Stoffe mit HCl und Phosphorwolframsäure beruht. Aus einer Reihe von Vorverss. ergab sich, daſs Phosphorwolframsäure die Reduktion der FEHLING'schen Lsg. nicht stört und daſs der Zuckergehalt einer Lsg. durch nicht übermäſsig starke HCl bei Zimmertemperatur in 24 Stdn. nicht verändert wird. Bei Behandlung der unter Druck hergestellten und invertierten Extrakte von Kot verschiedener Haustiere und Futtermitteln nach der genannten Methode stellte es sich jedoch heraus, daſs keine durch Phosphorwolframsäure fällbaren reduzierenden Stoffe mehr vorhanden waren. Auf gewichtsanalytischem Wege kann daher die Stärke (bezw. Stärke + Dextrin = extrahierbare Hexosane) in den Fäces der Säugetiere und Vögel genau ebenso wie in den Futtermitteln bestimmt werden. Bei Titration mit FEHLING'scher Lsg. vermag dagegen die Fällung mit Phosphorwolframsäure wegen ihrer aufhellenden Wirkung gute Dienste zu leisten. Unumgänglich notwendig ist jedoch auch hier die Best. der Pentosane (s. vorst. Ref.), da sonst bei dem relativ hohen Pentosan- und niedrigen Stärkegehalt des Pflanzenfresserkotes die Fehler sehr beträchtlich werden können. (Landw. Ver.-Stat. **58**. 232—37. 29/5. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Stat.) MACH.

Richard Möhlau und **W. R. Zimmermann**, *Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Indigos in Substanz und auf der Faser.* I. Gehaltsbestimmung des Handelsindigos. Bei den bisher bekannten Methoden der Indigobestimmung werden zu hohe Werte erhalten, weil ein Teil der organischen Begleitstoffe dabei als Indigo in Rechnung gelangt. Dieses trifft namentlich für synthetischen Indigo zu, welcher einen schwer entfernbaren roten Farbstoff als Nebenprod. enthält. Zu richtigen Resultaten führt die folgende Methode: Man wägt 0,1 g pulverisierten u.

durch Seidensieb Nr. 10—16 gebeutelten Indigo in einem Glaskolben von 100 ccm ab, gibt einige böhmische Granaten hinzu, übergießt mit 50 ccm eines Gemisches von 100 ccm Eg. und 4 ccm konz. H_2SO_4 u. erwärmt 15 Minuten im sd. Wasserbade. Die Lsg. wird durch ein gehärtetes, mit Essigschwefelsäure getränktes Papierfilter von 10 cm Durchmesser oder durch einen Neubauerplatintiegel in ein Becherglas von 300 ccm filtriert und mit warmer Essigschwefelsäure nachgespült, bis der Ablauf farblos ist, wozu 50 ccm gebraucht werden. Zum Filtrat fügt man noch 50 ccm Essigschwefelsäure, erhitzt auf 70° und fügt unter Rühren zunächst tropfenweise 100 ccm sd. W. hinzu, wodurch das Indigoblau kristallinisch gefällt wird. Nach dem Erkalten filtriert man durch einen Neubauerplatintiegel oder durch ein gehärtetes, bei 105° getrocknetes u. gewogenes Papierfilter, wäscht mit 50 ccm h. verd. Salzsäure (1 : 10), dann mit 50 ccm h. W. und schließlich mit 2, bezw. 5 ccm 95%igem k. A. aus, trocknet bei 105° eine Stunde und wägt. In dem so erhaltenen Indigoblau ist noch ca. 0,2% Asche enthalten, welche durch Glühen bestimmt werden kann u. bei Naturindigo zu berücksichtigen ist. — Bei der Analyse des synthetischen Indigos wird der rote Begleitfarbstoff nach dem vorstehend beschriebenen Verf. noch nicht vollständig, sondern nur zu $^3/_4$ entfernt. Diesen Fehler eliminiert man am einfachsten auf rechnerischem Wege in folgender Weise. Man addiert zum analytisch ermittelten Indigoblauwert eine Summe, welche sich zusammensetzt aus den für Feuchtigkeit, organische Fremdkörper und für Asche ermittelten Werten. Die Differenz der Gesamtsumme von 100 entspricht 75% des roten Begleitfarbstoffes. Der wahre Indigblaugehalt ergibt sich daher nach Abzug des dritten Teiles dieser Differenz vom analytisch ermittelten Indigblauwert. Der Feuchtigkeitsgehalt berechnet sich aus der Differenz der Wägungen von 0,5 g Indigo von u. nach zweistündigem Trocknen bei 105°; der Aschengehalt aus der Differenz der Wägungen von 0,5 g bei 105° getrocknetem Indigo vor und nach dem Glühen im Platintiegel. Zur Best. der unl. organischen Fremdkörper behandelt man eine Probe im Neubauerplatintiegel mit Essigschwefelsäure, wäscht den ungel. bleibenden Rückstand mit h. W., trocknet bei 105°, wägt und zieht von dem gefundenen Wert noch den durch Glühen zu ermittelnden Aschegehalt ab.

II. Bestimmung des Indigos auf der Faser. (Mitbearbeitet von **J. L. Fitzke**.) Ungefähr 10 g des möglichst fein geschnittenen indigoblauen Fasermaterials werden in einem Kolben von 250 ccm mit 50 ccm (bei Baumwolle), bezw. 200 ccm (bei dichtem Wolltuch) Essigschwefelsäure übergossen und $^1/_2$ Std. im siedenden Wasserbade erwärmt. Darauf saugt man die Fl. durch ein mit Essigschwefelsäure benetztes Hartfilter, erhitzt die breiige Fasermasse nochmals 20 Min. mit 50 ccm Essigschwefelsäure, filtriert wiederum und wäscht den Rückstand mit warmer Essigschwefelsäure aus, bis der Ablauf farblos ist. Das Filtrat wird auf 50° angewärmt und mit dem $1^1/_2$ bis 2fachen Vol. h. W. vermischt. Nach dem Erkalten sammelt man das ausgeschiedene Indigoblau auf einem gewogenen Hartfilter, wäscht mit h. W., dann mit 1 ccm A. von 95% und dann mit 100 ccm Ä. aus. Darauf trocknet man bei 105° und wägt. Von dem gefundenen Indigblauwert ist bei Baumwolle die Zahl 0,22 abzuziehen, denn so viel beträgt die von der Essigschwefelsäure gelöste und dem Indigblau beigemengte modifizierte Zellulose. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 189—93. 15/5. [1/4.] Dresden. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Technische Chemie.

C. Stiepel, *Beiträge zur Kenntnis der Verseifung der Fettsäuren mittels der Alkalikarbonate.* Vf. wendet sich zunächst gegen die Kritik von LEWKOWITSCH (Jahrbuch der Chemie **11**. 357) bezüglich der Arbeit des Vf.'s „über den Ein-

fluſs des Kochsalzes bei der Verseifung von Fettsäure mittels Soda“ (Seifenfabrikant **21**. 933, Seifensieder-Zeitung **29**. 353). Eine neue experimentelle Prüfung ergab, daſs auch in verdd. 5%igen Lsgg. in der Siedehitze alle seifebildenden Fettsäuren sich mit Alkalikarbonat leicht quantitativ verseifen lassen. In chemischer Hinsicht geht der gleiche Prozeſs auch bei der chemischen Sodaverseifung vor sich, und liegen die Unterschiede beider Versuchsbedingungen lediglich in den Konzentrationsverhältnissen. Diese sind jedoch nicht ohne Einfluſs auf den Verlauf der Rk. hinsichtlich der Schnelligkeit, mit der die Verseifung vor sich geht, und der damit zusammenhängenden Begleiterscheinungen. Das Kochsalz ist für die chemische Rk. der Verseifung als solche ohne Einfluſs, jedoch infolge seiner starken aussalzenden Wirkung am ehesten geeignet, den Verlauf der Sodaverseifung in zweckentsprechender Weise zu beeinflussen. Bezüglich der aus den Verss. und Betrachtungen sich ergebenden allgemeinen Vorschläge für eine zweckmäſsige Durchführung der Sodaverseifung muſs auf das Original verwiesen werden. Schlieſslich bespricht Vf. noch die Umkehr der Sodaverseifung, indem nämlich (vergl. Krafft u. Wiglow, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2573; C. **95**. II. 1034) auch eine Zerlegung der gebildeten Seife durch CO_2 in freie Fettsäure und Carbonat, resp. Bicarbonat möglich ist. Während nun W. allein die höheren Glieder der Fettsäurereihe nur etwa bis zur Hälfte zu zerlegen vermag, tritt selbst in konzentrierteren Seifenlsgg. unter dem Einfluſs von CO_2 allmählich eine vollständige Spaltung derselben in Bicarbonat und freie Fettsäure ein. Die niederen Fettsäuren, die nach den Unterss. des Vf.'s als Seifen in W. eine weit geringere Dissociation erleiden, scheinen auch der CO_2 weit gröſseren Widerstand entgegenzusetzen. Analysierbare Zers.-Prodd. lieſsen sich jedoch nicht fassen. (Seifensieder-Zeitung **30**. 306—7. 29/4. 326—27. 6/5. u. 342. 13/5.) Roth.

P. Heermann, *Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse. II. Beistemperatur und Beizenaufnahme bei der primären Metallbeizung.* (Vgl. Färberzeitung **14**. 37; C. **1903**. I. 606). Die Verss. wurden, wie bei den früheren Untersuchungen des Vff., mit Zinn-, Eisen-, Chrom- und Tonerdebeizen von den resp. Konzentrationen 30° Bé., 30° Bé., 20° Bé., 10° Bé. ausgeführt. Die Einwirkungsdauer betrug 6 Std.; die angewandten Temperaturen lagen zwischen 0° und 30°. Als Resultat der Versuchsreihen ergab sich: Die Temperatur der Beizen ist meist, aber nicht immer, von Einfluſs auf die Aufnahmefähigkeit der Faser. Zinn- und Eisenbeizen werden von Cuit-Seide bei allen Temperaturen zwischen 0 und 30° C. in gleicher Menge, von Rohseide in verschiedener Menge aufgenommen. Chrombeizen verhalten sich gerade umgekehrt; Tonerdebeizen verhalten sich zu Cuit-Seide und Rohseide gleichmäſsig. (Färberzeitung **14**. 117—19. 15/4. 142—45. 1/5.) Prager.

W. P. Jorissen und **L. Th. Reicher**, *Über die Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos.* Die Ausführungsform der von den Vff. angestellten Verss. war folgende: Die Indigotinlsgg. wurden bereitet, indem $2^1/_2$ g Indigotin puriss. (Merck) während 2 Std. mit rauchender H_2SO_4 auf 50—60° erwärmt und dann mit Eiswasser auf 250 ccm verd. wurden. Der Gehalt dieser Lsgg. wurde bestimmt, indem man 10 ccm auf 100 ccm verdünnte, und 10 ccm dieser verd. Lsg. mit 0,01 Normalpermanganat titrierte. Hierauf mischte man die Lsg., welche bekannte Mengen von Indigotin und Oxalsäure enthielt, mit einer genügenden Quantität Chromsäurelsg. (hergestellt aus Chromtrioxyd von Merck). Nach einer bestimmten Anzahl von Minuten (die Entfärbung erfolgte gewöhnlich innerhalb einer Minute), wurde die Fl. alkalisch gemacht und die Oxalsäure mit $CaCl_2$-Lsg. gefällt. Nach 24 Std. wurde filtriert, mit W., h. 5%iger Essigsäure und wiederum mit h. W. gewaschen, dann das Ca-Oxalat in verd. HCl gelöst und aufs neue gefällt und nochmals wie

angegeben behandelt. Der Nd. wurde dann getrocknet in Ca-Carbonat verwandelt und gewogen. Gleichzeitig wurde ein Parallelvers. mit Oxalsäure und Chromsäure allein angestellt, um zu bestimmen, wieviel Oxalsäure durch Oxydation verschwindet, ohne daſs Indigotin oder seine Oxydationsprodd. anwesend sind.

Aus den von den Vff. veröffentlichten Verss. geht hervor, daſs die Konzentration keinen oder nur einen geringen Einfluſs auszuüben scheint. Pro 1 Mol. Indigotin verschwindet etwa $^1/_2$ Mol. Oxalsäure. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 157—60. 15/4. [20/3.] Helder u. Amsterdam.) PRAGER.

G. v. Georgievics, *Über die Rolle der Oxalsäure beim Ätzen von Indigo mit Chromsäure.* Nach Ansicht des Vf.'s ist die Wirkung der *Oxalsäure* beim Ätzen des *Indigos* mit Chromsäure eine katalytische, d. h. sie ist an dem Prozesse chemisch nicht oder nur in nebensächlichem Betrage beteiligt. Dies geht daraus hervor, daſs sie den genannten Oxydationsprozeſs im Verhältnis zur Menge, in der man sie anwendet, beschleunigt, daſs also doppelte Mengen auch eine doppelt so groſse Beschleunigung hervorrufen und daſs diese Wirkung auch noch bei riesigen Überschüssen von Oxalsäure eintritt und ihr Ende erst mit der Sättigung der betreffenden Reaktionsfl. erreicht. Übrigens ist der Verlauf des Oxydationsprozesses in hohem Maſse von den Bedingungen abhängig, unter denen die beteiligten Substanzen zur Einw. gelangen. Die Verss., für den Verlauf des Prozesses eine Reaktionsgleichung aufzustellen, hält der Vf. für verfehlt. Eine Formelgleichung würde, wenn überhaupt, höchstens für eine ganz bestimmte Versuchsanordnung Geltung haben können. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 199—202. 15/5. Bielitz. Staatsgewerbeschule.) PRAGER.

A. Müller, *Einfaches Verfahren, um chargierter Seide die erschwerenden Bestandteile zu entziehen.* Die zur Zeit allgemein ausgeübte Methode, *Seide* zu beschweren, besteht in der successiven Behandlung mit Chlorzinn, phosphorsaurem Na und Wasserglas; in manchen Fällen schaltet man ein Bad von schwefelsaurer Tonerde ein. Es sind bei Ausführung der Beschwerung auch bei sorgfältigstem Arbeiten Schwankungen der erzielten Beschwerung bis zu 30% nicht zu vermeiden. Um zu stark beschwerte Seide wieder auf das gewünschte Gewicht zu reduzieren, behandelte man bisher die Seide mit kochender Seifenlsg., wobei zwar eine Gewichtsreduktion bis zu 12% eintrat, jedoch wesentlich auf Kosten der Seidensubstanz, des Fibroins. Wie nunmehr gefunden wurde, gelingt es, der Seide durch Behandlung mit *Flu/ssäure* oder *Oxalsäure* alle erschwerenden Bestandteile zu entziehen, und man erhält dabei eine Seidenfaser, die sich in nichts von der ursprünglichen, entbasteten Faser unterscheidet. Der Faden hat gegenüber dem erschwerten an Stärke und Zugfestigkeit zugenommen. Selbst ganz morsch gewordene, erschwerte Seide kann durch Entlastung in der angegebenen Weise wieder frisch, kräftig und elastisch gemacht werden.

Zur Ausführung des Verf. netzt man die Seide an, zieht kurze Zeit in 0,4 bis 1%iger kalter Fluſssäure um, wäscht und aviviert. Bei der Oxalsäure bedient man sich einer kalt gesättigten Lsg. — Eine Erklärung über den Verlauf des Prozesses läſst sich zur Zeit nicht geben. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 160—61. 15/4. Zürich. Färberei von J. BAUMANN und Dr. A. MÜLLER.) PRAGER.

P. Sisley, *Über die Fleckenbildung auf Seidenstoffen.* Mit Bezugnahme auf die Publikation von GNEHM (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 92; C. **1903**. I. 901) betont der Vf., daſs bei der durch NaCl bewirkten Fleckenbildung auf Seidenstoffen der Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine wichtige Rolle spielt. Vollkommen getrocknete Proben, welche in versiegelten Gefäſsen aufbewahrt wurden, zeigten keine merk-

liche Veränderung. Die Temperatur spielt ebenfalls eine Rolle und vielleicht auch der elektrische Zustand der Luft und ihr Ozongehalt. Auch ist die Stärke der NaCl-Lsg. von wesentlichem Einfluſs, und zwar üben die konz. NaCl-Lsgg. einen geringeren Einfluſs als die verdd. aus. Geeignete Lsgg., um den Einfluſs des NaCl auf die Stoffe zu prüfen, sind solche von 2—8%. Der Vf. veröffentlicht auch eine Anzahl Briefe, in welchen seine Beobachtungen von verschiedenen Seiten bestätigt werden. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 179—82. 1/5. Lyon. Färberei von VULLIOD, ANCEL & Co.) PRAGER.

Fritz Lürmann jun., *Thermische Vorgänge im Gaserzeuger*. Die ursprünglich nur zur Erzeugung von *Heizgas* für Wärme- und Schmelzöfen konstruierten *Gaserzeuger* dienen seit einiger Zeit auch zur Bereitung von Gasen, die in Gasmaschinen zur Krafterzeugung Verwendung finden. Bei der zunehmenden Bedeutung der Gasmaschinen, die schon bis zu 1000 PS gebaut werden, und die möglicherweise die Dampfmaschinen verdrängen werden, hat Vf. die Vorgänge im Gaserzeuger einer genauen Unters. unterworfen. Als *Brennmaterialien* kann man entgaste Brennstoffe (Koks, Holzkohle) verwenden, aus denen ohne Zufuhr von Luft keine Gase mehr entwickelt werden können, oder bituminöse Stoffe (Holz, Torf, Kohlen), bei denen durch Hitze allein mehr oder weniger brennbare Gase ausgetrieben werden, und deren Rückstände dann durch Luft zur Vergasung gebracht werden. Die ersteren gestatten einen ruhigeren, sichereren Betrieb und liefern Gase von höherem Heizwert, da bei der zweiten Art ein Teil der Wärme zu dem endothermischen Übergangsprozeſs verbraucht werden muſs.

Je nachdem man nur Luft oder Luft und Wasser oder schlieſslich an sauerstoffangereicherte (LINDE-) Luft zur Vergasung verwendet, entstehen Gasgemische von verschiedenen Heizeffekten, deren thermische Verhältnisse der Vf. berechnet. Er zieht auch die Regenerierung der Feuerungsabgase und die Verbesserung der Hochofengichtgase durch Einleiten in den Generator in den Kreis seiner Berechnungen. Vf. kommt zu dem Resultat, daſs von den verschiedenen Heizgasarten das *Generatorgas* den Vorzug verdiene; bei seiner Bereitung ist nur die eben für die Abkühlung der Roststäbe nötige Menge Wasserdampf mit zuzuführen. Der Betrieb der Generatoren ist am wenigsten Störungen ausgesetzt, besonders wenn die zwei Phasen des Prozesses: $C + O_2 = CO_2$ und $CO_2 + C = 2CO$ in getrennte Räume verlegt werden. Das Generatorgas steht allerdings an pyrometrischem Heizeffekt (theoretische Verbrennungstemperatur 1953°) einem Mischgas mit 14% H_2 (1989°) etwas nach; diese Differenz dürfte aber nur in wenigen Fällen (z. B. bei Stahlbädern) ins Gewicht fallen. Andererseits ist bei allen wasserstoffhaltenden Heizgasen der Nutzeffekt ein verhältnismäſsig geringerer, weil nach Verss. von BORCHERS (Z. f. Elektrochemie **1902**. 349) der Wasserstoff bei sehr hohen Temperaturen nicht vollständig verbrennt und auſserdem der Wasserdampf wegen seiner hohen Wärmekapazität, und weil er als Dampf die Feuerungen verläſst, erhebliche Wärmemengen mit fortnimmt. Das eigentliche *Wassergas*, das besonders in Amerika viel als Heiz- und in carburiertem Zustande als Leuchtgas verwendet wird, erfordert für seine Bereitung komplizierte Apparate und für den zwischen Heiſsblasen und Gasmachen alternierenden Betrieb besonders geschulte Arbeiter. Man ist in der Lage, in gewöhnlichen Generatoren ein Gas von so gesteigertem Heizeffekt herzustellen, daſs es als Leuchtgas Verwendung finden kann (in Auerbrennern oder carburiert), wenn man nämlich statt atmosphärischer Luft LINDE'sche Luft in die Generatoren einbläst. Da jedoch mit dieser, 50% Sauerstoff enthaltenden Luft die Temperatur in dem Generator erheblich steigt, sind durch besondere Vorrichtungen Ofenwände u. Rost vor dem Abschmelzen zu schützen. Betreffs der Einzelheiten der Berechnungen

des Vf.'s sei auf das Original verwiesen. (Stahl u. Eisen **23**. 433—41 u. 515—28. 1. u. 15/4. Osnabrück.) RASSOW.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6e. Nr. 140220 vom 14/2. 1902. [8/6. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 130439 vom 20/7. 1901, vgl. C. **1902**. I. 1138.)

Gustav Glock, Nagy-Bocskó (Ungarn). *Verf. zur Darst. von Essigsprit aus Gärungsessig.* Das zur Reinigung und Konzentrierung von *Holzessig* dienende Verf. des Hauptpatents läfst sich nun auch in gleicher Weise auf *Gärungsessig* anwenden, was vor der bisherigen Reinigungsmethode durch Bindung der Essigsäure an eine Base mit darauffolgender Dest. mit einer Mineralsäure offenbare Vorteile bietet. Bei Ausführung des Verf. wird in dem Gärungsessig etwa die gleiche Menge saurer Sulfate der Alkal. gelöst und die Lsg. der fraktionierten Dest. unterworfen; die Dest. wird abgebrochen, sobald die Lsg. die Temperatur von 125° erreicht hat. Hierauf setzt man so viel frischen Essig zu, als vorher abdestilliert war u. so fort, bis das Bisulfat so weit mit Extraktivstoffen angereichert ist, dafs es davon befreit werden mufs. Die übergegangene dünne S. wird dadurch konzentriert, dafs man in derselben die zwei- bis dreifache Menge Bisulfat löst und fraktioniert destilliert. War die verd. Essigsäure 10%ig, so haben die ersten Fraktionen 25—40%, die folgenden einen geringeren, die letzten fast keinen Gehalt an Essigsäure. Die Fraktionen gleicher Konzentration werden vereinigt und von neuem mit Bisulfat destilliert, bis eine Konzentration bis etwa 60% erreicht. Aus dieser S. wird dann höher konz. Essigsäure bis zum Eisessig auf die gewöhnliche Art gewonnen.

Kl. 8k. No. 142464 vom 29/1. 1901. [8/6. 1903].

Carl Dreher, Freiburg i. B., *Verfahren zum Färben von Leder mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen.* Nach dem Verf. der Pat. 139059 u. 139858 (vgl. C. **1903**. I. 795) lassen sich sehr lebhafte und satte Färbungen auf Leder durch Anw. von Titansalzen, Beizenfarbstoffen u. „*Hilfssalzen*“ erzeugen; für weniger satte Farben kann nun die Mitverwendung der letzteren unterbleiben, ohne dafs die Echtheit der Färbungen leidet.

Kl. 12i. Nr. 141724 vom 14/3. 1902. [5/6. 1903].

Elektrizitäts-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, *Aus Einzelzellen bestehender, insbesondere zur Herstellung von Bleichlösungen dienender elektrolytischer Apparat.* Die zu elektrolysierende Alkalichloridlsg. durchströmt die einzelnen Zellen des App. in üblicher Weise im Schlangenweg; um aber die bei Darst. konzentrierterer Bleichlsgg. sich ergebende schädliche Temperaturerhöhung zu verhindern, ist zwischen je zwei elektrolytische Zellen eine Zwischenzelle eingeschaltet, in welcher die den App. passierende Lösung nicht der Elektrolyse unterworfen wird, in welcher aber Kühlschlangen eingesetzt sind, infolgedessen erhält jede einzelne elektrolytische Zelle nun eine beliebig gekühlte, in den vorhergehenden Zellen bereits an Hypochlorit angereicherte Lsg., welche noch weiter angereichert werden kann; dabei können die unmittelbar den Zwischenzellen benachbarten Elektroden gleichen Potentials aus einem Stück bestehen.

Kl. 12i. Nr. 142144 vom 9/4. 1902. [28/5. 1903].

Victor Hölbling, Wien, und **Hugo Dietz**, Brünn, *Verfahren zur Darstellung*

von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Vermittelung von Kontaktsubstanzen. Gute Resultate bei der Darst. von Anhydrid werden erreicht unter Verwendung der *Sulfate der seltenen Erden* (*Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Thorium* u. s. w.) für sich oder in beliebigen Mischungsverhältnissen als Kontaktsubstanz. Vorteilhaft wird eine solche aus dem bei der Thoriumsalzfabrikation als Abfallprod. resultierenden Gemisch der Oxalate oder sonstiger Verbb. der genannten Metalle mit seiner in beliebiger Weise erfolgten Überführung in das entsprechende Sulfatgemisch durch Erhitzen des letzteren auf 300—600° erhalten. Der wirksamste Bestandteil des Sulfatgemisches ist wahrscheinlich die Ceroverb., welche bei der angewendeten Temperatur durch das Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft intermediär in *Cerisulfat* umgewandelt werden dürfte, welch letzteres unter SO_3-Abspaltung wieder in *Cerosulfat* übergeht, entsprechend den Gleichungen:

$$Ce_2(SO_4)_3 + SO_2 + O_n = 2Ce(SO_4)_2 + O_{n-2}.$$
$$2Ce(SO_4)_2 = Ce_2(SO_4)_3 + SO_3 + O.$$

Kl. 12i. Nr. 142410 vom 23/2. 1901. [5/6. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 136134 vom 13/12. 99. vgl. C. **1902**. II. 1285.)

Verein chemischer Fabriken u. **Adolf Clemm**, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.* Bei dem durch Patent 136134 geschützten Kombinationsverf. für die Darst. von Schwefelsäureanhydrid kann das Eisenoxyd auch durch andere Oxyde, wie Kupferoxyd, Chromoxyd oder Gemenge dieser Oxyde, bezw. durch die hierbei sich bildenden Sulfate mit Erfolg ersetzt werden, wobei die Oxyde oder deren Sulfate als Kontaktsubstanz wie als Reinigungsubstanz für die h. Röstgase dienen.

Kl. 12i. Nr. 141187 vom 17/1. 1900. [25/5. 1903].

Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, *Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride.* Der App. besteht aus einzeln oder zu mehreren in ein entsprechend geformtes, als Bad oder Wanne dienendes, mit einem Ablauf versehenes Gefäfs eingesetzten Zellen, die so eingerichtet und angeordnet sind, dafs aufserhalb u. seitlich der aus einem für Fll. undurchlässigen Material gefertigten Zelle, die oben geschlossen u. unten offen ist, die Kathode, innerhalb dagegen die horizontal gelagerte Anode u. über dieser die Zufuhrstellen für die Elektrolytlsg. sich befinden. Hierbei füllt der Anodenkörper, der unter Umständen auch mit Durchbrechungen versehen sein kann, den Horizontalquerschnitt der Zelle so vollständig aus, dafs die Kommunikation zwischen dem Zellenraum oberhalb der Anode und dem Raum unterhalb derselben nur durch enge Spalten vermittelt wird, zu dem Zweck, dafs die in den Raum oberhalb des Anodenkörpers zugeführte Elektrolytlsg. nur durch diese Spalten in den Raum unterhalb der Anode herabfliefsen kann, u. auf diesem Wege durch die am Anodenkörper entwickelten u. von diesem aufsteigenden Chlorblasen stetig mit der im Gehalt an Alkalichlorid bereits geschwächten Anodenlauge innig u. gleichmäfsig vermischt wird. Um ein gutes Funktionieren des App. zu sichern, beträgt der Vertikalabstand der unteren Anodenfläche von dem Niveau des unteren Zellrandes mindestens 0,5 cm für jedes zu erzielende Prozent an Alkalihydrat in der ablaufenden alkal. Lauge.

Kl. 12i. Nr. 142467 vom 22/7. 1902. [5/6. 1903].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik. Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Natriumoxyd.* Während Kaliumnitrat beim Erhitzen mit Kalium Kaliumsuperoxyd ergibt, liefert *Natriumnitrat* beim Erhitzen mit *Natrium* kein Superoxyd, sondern wird gemäfs dem neuen Verf. sehr glatt reines *Natriumoxyd*

erhalten, indem gleichzeitig der Stickstoff als solcher entweicht. An Stelle des Nitrats kann man auch *Nitrit* verwenden, wobei die Rk. milder verläuft u. weniger Alkalimetall erfordert; aufserdem werden die App. weniger angegriffen. Die Rkk. verlaufen gemäfs den Gleichungen:

1. $3Na + NaNO_2 = 2Na_2O + N.$ 2. $5Na + NaNO_3 = 3Na_2O + N.$

Kl. 12m. Nr. 142051 vom 16/12. 98. [13/6. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 125936 vom 16/12. 98.; vgl. C. **1902**. I. 77.)

Charles Schenck Bradley, Avon, u. **Charles Borrows Jacobs**, East-Orange (V. St. A.), *Verfahren zur Darstellung von porösem Bariumoxyd.* Gemäfs dem Hauptpatent werden KW-stoffe der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe hergestellt. Verwendet man eine Reaktionsmischung von Bariumcarbid und Bariumhydroxyd, so entsteht neben den KW-stoffen *Bariumoxyd* von poröser Beschaffenheit, das sich besonders für die Darst. von Bariumsuperoxyd eignet.

Kl. 12m. Nr. 142558 vom 13/7. 1901. [13/6. 1903].

William Marsh, Manchester, *Verfahren zur Herstellung von Magnesiumcarbonat.* Bei dem sogen. Pattinsonprozefs wird eine wss. Emulsion von gebranntem Dolomit oder Magnesit unter Druck mit Kohlensäure behandelt. Hierbei wird nun gepulverte tierische oder pflanzliche Kohle, Paraffin oder ein anderes kohlenwasserstoffhaltiges Öl zugesetzt, um die Kohlensäure zurückzuhalten und die M. in lockerem, losen Zustande zu erhalten, so dafs die Einw. der Kohlensäure begünstigt wird.

Kl. 12o. Nr. 141973 vom 11/1. 1902. [27/5. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Cyklogeraniolenaldehyds.* Wenn man das Calciumsalz der gemäfs Patent 136873 (C. **1902**. II. 1371) darstellbaren *Cyklogeraniolanoxycarbonsäure* (I.)

I. $C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)$ / $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CO \cdot OH$

II. $C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH$ / $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CHO$

III. $C(CH_3)_2 \cdot CH : CH$ / $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CHO$

mit ameisensaurem Calcium der trockenen Dest. im Vakuum unterwirft, so entsteht ein *Cyklogeraniolenaldehyd* von der Formel II. oder III., ein farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp_{17}. 101—102°. Der Cyklogeraniolenaldehyd soll als Riechstoff oder als Vorprod. zur Darst. von Riechstoffen Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 142139 vom 11/1. 1902. [30/5. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Cyklogeraniolenaldehyds.* Es wurde gefunden, dafs durch trockene Dest. des Calciumsalzes der gemäfs Patent 141699 (C. **1903**. I. 1244) darstellbaren Cyklogeraniolencarbonsäure von der Formel I. oder II. mit der äquimolekularen Menge von ameisensaurem Calcium im Vakuum Cyklogeraniolenaldehyd von der Formel III. oder IV. entsteht.

I. $C(CH_3)_2 \cdot CH : C \cdot COOH$ / $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$

II. $C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \cdot OH$ / $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH$

III. $C(CH_3)_2 \cdot CH : C \cdot CHO$ / $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$

IV. $C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CHO$ / $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH$

Der Cyklogeraniolenaldehyd ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl von stechendem Geruch, das unter 10 mm Druck bei 87—88° unzersetzt siedet und an der

Luft sich schnell zu kristallinischer Cyklogeraniolencarbonsäure oxydiert. Der Cyklogeraniolenaldehyd soll als Vorprodukt für die Darst. von Riechstoffen Verwendung finden.

Kl. 12e. Nr. 142116 vom 17/7. 1901. [5/6. 1903].

Fabriques de produits Chimiques de Thann & de Mulhouse, Thann i. E., *Darstellung von Orthotoluolsulfochlorid.* Zur Darst. von o-Toluolsulfochlorid läfst man auf das Magnesiumsalz der *o-Toluolsulfosäure* Chlorsulfosäure einwirken, und zwar letztere zwecks Erzielung quantitativer Ausbeute in beträchtlichem Überschusse. Die o-Toluolsulfosäure wird nach dem Verfahren gemäfs Patent 137935 (C. **1903**. I. 108) dargestellt; die rohe, noch etwas Schwefelsäure enthaltende S. wird mit einer zur Ausfällung der Schwefelsäure genügenden Menge Kalkmilch versetzt, von dem gebildeten Gips abfiltriert und mit Magnesit neutralisiert. Das Magnesiumsalz wird alsdann zur Trockne eingedampft und vollkommen entwässert.

Kl. 12e. Nr. 142415 vom 2/2. 1902. [13/6. 1903].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg-Uhlenhorst, *Verfahren zur Gewinnung eines ketonartigen Produkts aus Vetiveröl.* Das *Vetiveröl*, d. h. das Öl der Iwarancusawurzeln, welche z. B. von Andropogon muricatus Retz abstammen, enthält, neben übelriechenden Teilen Stoffe von ketonartigem Charakter, die wohlriechend und daher zu Parfümeriezwecken verwertbar sind. Durch Behandlung des Öles mit Semicarbazidlsg., bezw. Hydroxylamin gewinnt man die ketonartigen Stoffe in Form von Semicarbazonen, bezw. Oximen, die von Nichtketonen durch Dest. befreit werden und bei der Spaltung mit SS. *Vetiron* (Vetiveron) liefern. Letzteres ist wahrscheinlich ein Gemenge von mehreren Isomeren u. siedet unter 10 mm Druck zwischen 149 und 154°, ist wahrscheinlich inaktiv und hat ein spez. Gewicht von ungefähr 0,990 bei 15°. Die Analyse ergibt die Bruttoformel, $C_{13}H_{22}O$.

Kl. 12p. Nr. 141967 vom 5/7. 1900. [23/5. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung neutral löslicher Silberverbindungen der Gelatosen.* Zur Gewinnung der Silberverbb. wird in der Weise verfahren, dafs man die wss. Lsg. der *Gelatosen* neutralisiert, mit Silbernitratlsg. versetzt u. sodann eindampft oder die Silberverbb. durch A. oder Aceton fällt. Beim Verarbeiten gröfserer Mengen ist es nötig, in sehr schwach alkal. Lsg. einzudampfen, um zu einem völlig neutralen Endprod. zu gelangen. Als Gelatosen werden bezeichnet Spaltungsprodd. des Glutins u. Aldehydglutins, die daraus durch SS. oder Alkalien, durch Kochen mit W. bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, in saurer, alkal. oder Salzlsg., durch Fäulnis oder auch durch Verdauung entstehen, und die in der Literatur unter den Namen Glutosen (Proto-, Deutero- etc. Glutose), Leimpepton, Leimalbumose, Semiglutin etc. bekannt sind. Die Silberverbb. enthalten bis zu 20% und mehr Silber; sie bilden gelbweifse Pulver, die sich in W. mit neutraler Rk. lösen. 50%ige wss. Lsgg. sind noch leicht herstellbar. Spezifische Silberreagenzien, wie verd. Salzsäure, Kochsalzlsg., Schwefelwasserstoff, geben mit den Lsgg. der Silbersalze Ndd.; Hexamethylentetraminlsg. gibt einen Nd., der sich im Überschufs des Fällungmittels leicht löst. Die Lsg. läfst sich zu einem ll. Pulver eindampfen. Auchmit Harnstoff, Piperazin und dergl. lassen sich durch Eindampfen der Lsgg. der beiden Komponenten ll. Doppelverbindungen herstellen.

Kl. 12p. Nr. 141974 vom 6/7. 1902. [2/6. 1903].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Thioxanthin aus Isoharnsäure.* Die von MULDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1235) aus Alloxanthin u. Cyanamid dargestellte Isoharnsäure addiert in alkal. Lsg.

leicht Schwefelwasserstoff unter B. von Salzen einer schwefelhaltigen S., deren Zus. den Salzen der Pseudoharnsäure entspricht. Wie diese nun durch Kochen mit Mineralsäuren in die Harnsäure übergeht, so läfst sich analog aus der obigen schwefelhaltigen S., welche zum Unterschiede von den beiden bisher unter dem Namen Thiopseudoharnsäure beschriebenen Prodd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 722; LIEBIG's Ann. **288**. 171) als *γ-Thiopseudoharnsäure* bezeichnet wird, durch Erhitzen mit Mineralsäuren das *Thioxanthin* (2,6-Dioxy-8-thiopurin) gewinnen. Die Überführung der Isoharnsäure in das Thioxanthin läfst sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH\cdot NH\cdot CN\\ CO\cdot NH\cdot CO\end{matrix} + H_2S = \begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\\ CO\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\\ CO\cdot NH\cdot CO\end{matrix} = \begin{matrix}NH\cdot CO\cdot C\cdot NH\\ CO\cdot NH\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>CS + H_2O.$$

Das Ammoniumsalz der γ-Thiopseudoharnsäure kristallisiert aus W. in kleinen farblosen, dünnen Prismen, welche häufig wie Nadeln aussehen. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei 255° unter Gasentw. und Schwarzfärbung.

Kl. 12p. Nr. 142468 vom 10/7. 1902. [26/5. 1903].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Thioxanthin aus 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin.* Es wurde gefunden, dafs sich das *4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin* (4,5-Diaminouracil) in alkal. Lsg. durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff unter Schwefelwasserstoffabspaltung in das *Thioxanthin* (2,6-Dioxy-8-thiopurin) überführen läfst. Die Reaktion vollzieht sich gemäfs folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot C\cdot NH_2\\ CO\cdot NH\cdot C\cdot NH_2\end{matrix} + CS_2 = \begin{matrix}NH\cdot CO\cdot C\cdot NH\\ CO\cdot NH\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>CS + H_2S.$$

Kl. 12q. Nr. 142052 vom 10/10. 99. [5/6. 1903].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Mononitroderivaten der α-Alphylidoanthrachinone.* Läfst man auf die Monoalphylidoanthrachinone, welche man z. B. durch Einw. von aromatischen Aminen auf α-Nitroanthrachinon erhalten kann, Salpetersäure einwirken, so gelangt man zu neuen Nitroverbb., welche als Ausgangsmaterialien zur Darst. neuer Farbstoffe von hohem technischen Werte sind (s. z. B. die Patentschrift 142512, vergl. S. 84). Die Nitrierung wird zweckmäfsig in der Weise ausgeführt, dafs man die Alphylidoanthrachinone in geeigneten Lösungs-, bezw. Suspensionsmitteln mit den berechneten Mengen Salpetersäure behandelt. Das auf die diese Weise aus *α-p-Toluidoanthrachinon* erhaltene Nitroprod. wird aus Pyridin in schönen hellroten Nadeln erhalten, die unl. in W. u. Alkalien, l. in organ. Lösungsmitteln mit roter Farbe sind. In konz. Schwefelsäure löst sich die eine Verb. mit olivgrüner Farbe, die auf Zusatz von Borsäure beim Erwärmen in violett umschlägt. Ähnlich sind die Nitroverbb., welche in gleicher Weise aus *α-Anilidoanthrachinon*, aus α-m-Xylidoanthrachinon und aus α-Naphtylamidoanthrachinon erhalten werden.

Kl. 12q. Nr. 142506 vom 9/7. 1902. [13/6. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 125456 vom 11/12. 1900; vgl. C. **1901**. II. 1185.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure.* Gemäfs dem Hauptpatent erhält man beim Erhitzen eines trockenen Gemenges von o-Chlorbenzoesäure und Glykokoll (beide in Form ihrer Alkalisalze) auf etwa 220° C. Phenylglycin-o-carbonsäure.

Bei der technischen Ausarbeitung des Verf. wurde nun gefunden, daſs die B. der *Phenylglycin-o-carbonsäure* mit fast theoretischer Ausbeute vor sich geht, wenn man die beiden Komponenten, o-Chlorbenzoesäure und Glykokoll, in Form ihrer Alkalisalze in Ggw. von Alkalikarbonaten in sd. wss. Lsg. aufeinander einwirken läſst.

Kl. 12q. Nr. 142507 vom 4/9. 1902. [13/6. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 125456 vom 11/12. 1900; früheres Zus.-Pat.: 142506; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure.* Das Verf. gemäſs Patent 142506 (vgl. vorstehend) erfordert ein etwa 4—6stdg. Erhitzen. Es wurde nun gefunden, daſs die Rk. mit groſser Schnelligkeit, in etwa dem vierten Teile der oben angegebenen Zeit und absolut glatt verläuft, wenn man das Gemenge von o-Chlorbenzoesäure und Glykokoll, beide in Form ihrer Alkalisalze, in wss. Lsg. mit Alkalicarbonaten unter Zusatz von Kupfer oder von Kupfersalzen zum Sieden erhitzt. Besonders günstig wirkt hierbei metallisches Kupfer, z. B. in Form von Kupferspänen.

Kl. 12q. Nr. 142559 vom 21/2. 1902. [10/6. 1903].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Arylierung von α-Aminonitrilen.* Das neue Verf. gestattet, in solche Amidoverbb., welche an dem dem Stickstoff benachbarten (α-) Kohlenstoffatom eine Cyangruppe gebunden enthalten, d. h. also in aliphatische *α-Aminonitrile* und deren Derivate, an Stelle eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe Arylreste, bezw. substituierte Arylreste einzuführen. Zu dem Ende behandelt man die genannten Aminonitrile mit aromatischen Aminen der Benzolreihe, wobei die Arylierung unter Austritt von Ammoniak vor sich geht, gemäſs der Gleichung:

$$X \cdot NH_2 + Ar \cdot NH_2 = X \cdot N{<}^{Ar}_{H} + NH_3.$$

Enthält das aromatische Amin in der Amidogruppe einen Alkylrest, so erfolgt die Arylierung in der gleichen Weise, indem gleichzeitig eine Alkylierung stattfindet:

$$X \cdot NH_2 + Ar \cdot N{<}^{H}_{R} = X \cdot N{<}^{Ar}_{R} + NH_3.$$

Dabei ist es gleichgültig, ob man beide Verbb. in freier Form, oder ob man eine derselben — gleichgültig, ob das Nitril oder die aromatische Amidoverb. — in Form eines Salzes (Chlorhydrates etc.) anwendet. In letzterem Falle wird das Ammoniak als Ammoniumsalz abgespalten. Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen sehr leicht und glatt, derart, daſs dieselbe z. B. schon in wss. oder alkoh. Lsg. bei Wasserbadtemperatur ausgeführt werden kann. Beispiele: *Anilidoacetonitril*, aus Ä. in farblosen Kristallen, F. 43°, aus salzsaurem *Amidoacetonitril* und Anilin: $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN + NH_4Cl$. *p-Toluidoacetonitril*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ (bekannt), F. 61°, ebenso mittels p-Toluidin erhalten, liefert bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure das charakteristische Amid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, F. 168°. *Äthylanilidoacetonitril*, $(C_2H_5)(C_6H_5)N \cdot CH_2 \cdot CN$, ebenso mittels Monoäthylanilin erhalten, farbloses Öl, Kp_{20}. 183°, in der Kälte groſse farblose Kristalle, F. 24°, gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure das ebenfalls neue Amid $(C_2H_5)(C_6H_5)N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, F. 114°. — *α-Anilidopropionitril*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH{<}^{CH_3}_{CN}$, F. 92°, aus Lg., erhalten aus *Aminopropionitril*, $CH_3 \cdot CH{<}^{NH_2}_{CN}$ und salzsaurem Anilin und Anilin. *Phenylanilidoessigsäurenitril*, F. 84—85° (bekannt),

aus *α-Aminophenylacetonitril*, $C_6H_5 \cdot CH{<}^{NH_2}_{CN}$ und Anilin. *ω-Cyanmethylanthranilsäure* (bekannt) aus salzsaurem *Amidoacetonitril* und anthranilsaurem Natrium.

Kl. 18a. Nr. 141512 vom 25/5. 1902. [28/5. 1903].

Ernesto Stassano, Rom, *Verfahren zur fabrikmäfsigen Gewinnung von flüssigem, schmiedbarem Eisen beliebigen Kohlenstoffgehalts und von flüssigen Eisenlegierungen auf elektrischem Wege.* In einem Schachtofen, in dessen Schmelzraum luftdicht die Kohlenelektroden eingesetzt sind, wird mit Hilfe der strahlenden Wärme des elektrischen Flammenbogens ein vorher bestimmtes und durch die berechnete Menge von Kohle u. Flufsmitteln ergänztes Erzgemisch eventuell mit berechneten metallhaltigen Beimischungen (für die Eisenlegierungen) herunter geschmolzen.

Kl. 21b. Nr. 142097 vom 16/2. 1901. [27/5. 1903].

Paul Chapny & Co., Vincennes (Frkr.), *Verfahren zur Herstellung künstlichen Bimssteins von bestimmter Porosität, besonders für elektrische Sammler.* Eine M. aus *Kaolin* und Kohle, welch letztere in die Form von Körnern von durchaus gleicher Gröfse übergeführt ist, wird getrocknet u. bei einer Temperatur gebrannt, welche über derjenigen liegt, bei welcher der Kaolin anfängt, weich zu werden, aber unter derjenigen, welche sein Flüssigwerden herbeiführen würde. Hierdurch werden die Kaolinteilchen an ihren Berührungspunkten unter einander verschweifst, infolge dessen die Festigkeit der M. gesichert wird, ohne dafs die Poren oder die äufsere Oberfläche durch Glasur verstopft werden, und zwar für die gesamte M., deren Porosität durch die Gröfse der verbrannten Kohlekörner bestimmt wird. Die M. soll als künstlicher Bimsstein, z. B. als festlegende M. in Sammlern u. Primärbatterien Anwendung finden.

Kl. 21b. Nr. 142714 vom 6/12. 1900. [26/5. 1903].

Rudolf Gahl, Hagen i. W., *Verfahren zur Herstellung von Nickeloxydelektroden.* Mit Nickelsalzen pastierte Elektroden werden zunächst in eine alkalische Lauge eingehängt, um sie auf der Oberfläche mit einem Überzug von Nickelhydroxydul zu versehen, worauf sie in bekannter Weise in alkal. Lauge der oxydierenden Wirkung des Stromes ausgesetzt werden, wobei sich das frisch gefällte Nickelhydroxydul ganz erheblich leichter oxydiert als auf andere Weise hergestelltes und in den Masseträger eingeschmiertes Nickelhydroxydul.

Kl. 22a. Nr. 142061 vom 10/10. 1902. [15/6. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 141516 vom 3/5. 1902; vgl. Zus.-Pat. 142899 s. unten.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung wasserunlöslicher Azofarbstoffe aus β-Naphtol und Amidophenol(kresol)-chlorbenzyläthern.* Gemäfs den Patenten 141516 (C. **1903**. I. 1381) u. 142899 (siehe unten) werden rote, für die Pigmentfärberei wertvolle β-Naphtolazofarbstoffe mit Hilfe der Amidophenolbenzyläther, bezw. der Halogenamidophenolbenzyläther dargestellt. Die Weiterführung der Unters. hat ergeben, dafs auch diejenigen Amidophenolbenzyläther dem gleichen Zweck dienen können, welche an Stelle des Benzyls einen Chlorbenzylrest enthalten, d. h. dafs die Amidophenolchlorbenzyläther diazotiert und mit β-Naphtol umgesetzt rote Farbstoffe liefern, die durch Nuance u. Echtheit ausgezeichnet sind. Die Farbstoffe können für sich oder in Gegenwart eines Substrats oder auf der Faser hergestellt werden. Die bisher unbekannten Amidophenolchlorbenzyläther werden in üblicher Weise durch Umsetzung der Nitrophenolsalze mit Chlorbenzylchlorid und nachfolgender Reduktion gewonnen. Die Eigenschaften der so erhältlichen neuen Prodd. sind in folgender Tabelle zusammengestellt;

Nitrophenol-o-chlorbenzyläther	F.	89°
o-Amidophenol-o-chlorbenzylätherchlorhydrat	„	191°
o-Nitro-p-kresol-o-chlorbenzyläther	„	104°
o-Amido-p-kresol-o-chlorbenzylätherchlorhydrat	„	208°
o-Nitro-p-chlor-o-chlorbenzyläther	„	117°
o-Amido-p-chlor-o-chlorbenzylätherchlorhydrat	„	189°
o-Nitrophenol-p-chlorbenzyläther	„	75— 78°
o-Amidophenol-p-chlorbenzylätherchlorhydrat	„	194—197°
o-Nitro-p-kresol-p-chlorbenzyläther	„	103°
o-Amido-p-kresol-p-chlorbenzylätherchlorhydrat	„	195—200°.

Die erwähnten salzsauren Amidophenolchlorbenzyläther sind in A. l., durch h. W. werden sie dissociiert. Die freien Basen sind farblose, kristallinische Körper; sie sind im k. W. unl., l. in A., Ä., Bzl., Chlf. Die salzsauren Salze der Basen können aus h. verd. Salzsäure leicht umkristallisiert werden.

Kl. 22a. Nr. 142899 vom 16/8. 1902. [18/6. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 141516; vgl. Zus.-Pat. 142061; s. vorst. u. C. **1903**. I. 1381.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung wasserunlöslicher Monoazofarbstoffe aus β-Naphtol und Halogenamidophenol-(bezw. kresol-)benzyläthern.* Es wurde gefunden, daſs an Stelle der Amidophenol(kresol)benzyläther auch Halogenamidophenol(kresol)benzyläther verwendet werden können, sowie daſs die von diesen abgeleiteten β-Naphtolazofarbstoffe eine hervorragende Steigerung der Lichtechtheit, sowie Verbesserung der Nuancen zeigen. Die bisher unbekannten Halogenamidophenol(kresol)benzyläther, z. B. Chloramidophenolbenzyläther, Bromamidophenolbenzyläther [Cl(Br) : NH_2 : OC_7H_7 = 1 : 3 : 4], Bromamidokresolbenzyläther (CH_3 : NH_2 : Br : OC_7H_7 = 1 : 3 : 5 : 2), werden aus den entsprechenden Chlor- und Bromnitrophenolen(kresolen) durch Umsetzung mit Benzylchlorid und nachfolgende Reduktion gewonnen.

Die genannten Nitrobenzyläther und Amidobenzyläther sind durch folgende Eigenschaften charakterisiert: *Nitrochlorphenolbenzyläther* (NO_2 : Cl : OC_7H_7 = 1 : 3 : 6), F. 86°, entsprechend. *Amidochlorphenolbenzylätherchlorhydrat*, F. 168—173°, *Nitrobromphenolbenzyläther* (NO_2 : Br : OC_7H_7 = 1 : 3 : 6), F. 88—90°, entsprechend: *Amidobromphenolbenzylätherchlorhydrat*, F. 187°. *Nitrobromkresolbenzyläther* (NO_2 : Br : CH_3 : OC_7H_7 = 1 : 3 : 5 : 6), Öl, entsprechend. *Amidobromkresolbenzylätherchlorhydrat*, F. 245—250°. Die Erzeugung der Azofarbstoffe aus jenen Aminen für die Zwecke der Färberei, Druckerei u. Lackfabrikation erfolgt in bekannter Weise durch Kupplung der Diazolsgg. mit β-Naphtol auf der Faser oder bei Ggw. eines Substrats oder auch ohne ein solches.

Kl. 22a. Nr. 142153 vom 15/11. 1902. [26/5. 1903].

Dahl & Co., Barmen, *Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffs für Wolle aus Pikraminsäure.* Ein licht- und walkechte braune, beim Nachchromieren in ein schönes Azogrün übergehende Färbungen auf Wolle erzeugender Monoazofarbstoff wird erhalten, wenn man diazotierte *Pikraminsäure* mit 1-Naphtylamin-4-sulfosäure kuppelt.

Kl. 22b. Nr. 142154 vom 12/4. 1902. [27/5. 1903].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Einführung primärer aromatischer Aminreste in Anthrachinonderivate.* In gleicher Weise, wie die in α-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen, Nitrogruppen und Halogenatome von Oxyanthrachinon sich gegen Alphylidoreste unter B. von wertvollen Farbstoffen austauschen lassen, können nun auch die in α-Stellung befind-

lichen Sulfogruppen leicht und glatt durch Alphylidoreste ersetzt werden, indem sich dabei die gleichen Farbstoffe wie beispielsweise aus den entsprcchenden Nitroverbb. bilden. Behandelt man z. B. die in der Patentschrift 141296 (vgl. C. **1903**. I. 1163) beschriebenen α-Sulfosäuren des Erythrooxyanthrachinons, bezw. Anthrarufins und Chrysazins mit Aminen, so gelangt man zu den bekannten wertvollen blauen bis blaugrünen Farbstoffen der p-Oxyalphylidoanthrachinonreihe.

Kl. 22b. Nr. 142453 vom 19/4. 1902. [13/6. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 140848 vom 13/3. 1902; vgl. C. **1903**. I. 1010.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Salzen des Benzoflavins.* Das Hauptpatent betrifft ein Verf. zur Darst. ll. Salze des Akridingelbs, d. h. desjenigen Akridinfarbstoffes, welcher aus Formaldehyd und m-Toluylendiamin erhalten wird.

Es wurde nun gefunden, dafs man mit Hilfe des gleichen Verf. den noch wesentlich schwerer l. analogen Akridinfarbstoff, nämlich das aus m-Toluylendiamin und Benzaldehyd entstehende Phenylakridingelb („Benzoflavin") in ll. Salze überführen kann, indem man den Farbstoff entweder in Form der Base mit einbasischen Fettsäuren behandelt oder in Form der Salze mit den entsprechenden fettsauren Salzen umsetzt.

Kl. 22b. Nr. 142512 vom 10/10. 99. [27/5. 1903].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe.* Die nach Pat. 141052 (vgl. S. 80) erhaltene Mononitroderivate der Mono-α-alphylidoanthrachinone und die Dinitroderivate der Di-α-alphyliodoanthrachinone liefern beim Behandeln mit konz., bezw. rauchender Schwefelsäure einen intensiven Wollfarbstoff. Eine einfache Sulfierung findet hierbei nicht statt, sondern es verläuft daneben eine andere, zur Zeit noch nicht aufgeklärte Rk. Die Darst. der Dinitroderivate der Dialphylidoanthrachinone geschieht in analoger Weise wie nach Patentschrift 142052. So wird z. B. fein zerteiltes *1·5-Di-p-toluidoanthrachinon* (erhalten durch Erhitzen von *1·5-Dinitroanthrachinon* mit p-Toluidin) in Eg. suspendiert und mit Salpetersäure von 42° Bé. (2 Mol.) versetzt u. erwärmt. Das Fortschreiten der Rk. läfst sich an dem Übergang der violetten Farbe des Di-p-toluidoanthrachinons in die rote Farbe des Dinitroderivates erkennen. Das in schönen Nadeln auskristalliserte Dinitroderivat wird ganz rein durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol in dunklen, metallglänzenden Nadeln erhalten. Diese sind unl. in W. und Alkal., l. in h. Pyridin mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit wenig intensiver bräunlicher Farbe, die auf Zusatz von Borsäure blauviolett wird. Aus diesen Eigenschaften folgt, dafs das so erhaltene Nitroprod. vollständig verschieden ist von dem aus 1·5-Di-p-toluidoanthrachinon nach dem Verf. der Patentschrift 111866 (vgl. C. **1900**. II. 649) dargestellten Nitroprod.

In ähnlicher Weise werden die Nitroderivate der übrigen Dialphylamidoanthrachinone dargestellt, sie zeigen auch ähnliche Eigenschaften. Das *Dinitro-1·8-di-p-toluidoanthrachinon* löst sich z. B. in h. Pyridin, Nitrobenzol u. Eg. rot, in Schwefelsäure braun; auf Zusatz von Borsäure wird die Lsg. blaustichiger. Das *1·5-Dinitro-di-m-xylidoanthrachinon* löst sich in Pyridin und Nitrobenzol rot, in Schwefelsäure mit wenig intensiver Farbe, die auf Zusatz von Borsäure schön grünblau wird.

Kl. 22c. Nr. 142565 vom 20/6. 1902. [16/6. 1903].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkylderivaten der Fluorindine und Isofluorindine.* Das Fluorindin und Isofluorindin, bezw. ihre arylierten Derivate sind trotz ihres Farbstoffcharakters technisch nicht

verwertbar wegen ihrer Schwerlöslichkeit und Alkaliempfindlichkeit; die Salze sind blau oder grünblau, die freien Basen rot, bezw. grün gefärbt.

Alkaliechte, ll. Derivate dieser Körper entstehen jedoch dann, wenn diese Körper mit alkylierenden Mitteln behandelt werden. Als solche Mittel sind Schwefelsäuredialkylester, Ester aromatischer Sulfosäuren besonders brauchbar, aber auch Halogenalkyle führen zum Ziele. Die Nuance der erhaltenen Alkylderivate, welche als Fluorindiniumverbb. bezeichnet werden können, ist violettblau bis blau. Sie bilden ll. Salze u. geben auf tierischer und pflanzlicher Faser licht- u. waschechte Färbungen von grofser Intensität.

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der *Fluorindiniumverbb.* aus *Diphenylfluorindin* und Dimethylsulfat, aus *Isodiphenylfluorindin* u. Dimethylsulfat, sowie aus *Di-p-tolylfluorindin* u. p-Toluolsulfosäureester. Das Di-p-tolylfluorindin wird aus o-Amidophenyl-p-tolylamin nach demselben Verf. gewonnen, welches zur Darst. des Diphenylfluorindins aus o-Amidodiphenylamin dient. Es kristallisiert aus Nitrobenzol in bronzeglänzenden Blättchen. Es schmilzt nicht bei 300° C.

Kl. 22d. Nr. 142155 vom 26/7. 1902. [5/6. 1903].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffs.* Ein Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bade in leuchtend gelben Tönen anfärbender Schwefelfarbstoff wird erhalten, wenn man das durch Reduktion von *2·4-Dinitroacetanilid* erhältliche, von GALLINEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1909) beschriebene *Amido-α-methylbenzimidazol* (F. 55 bis 80°) mit Schwefel u. alsdann zweckmäfsig noch mit Schwefelalkali, bezw. Alkalipolysulfid behandelt.

Kl. 23a. Nr. 141595 vom 15/6. 1900. [27/5. 1903].

Emile Maertens, Providence (V. St. A.), *Verfahren zur Wiedergewinnung des zur Entfettung von Wolle dienenden Lösungsmittels.* Die — aus Fettlösungsmitteln, Fettstoffen, alkal. Salzen oder natürlichen Seifen und W. bestehende — Emulsion wird dadurch in ihre Bestandteile zerlegt, dafs man derselben eine freie S. enthaltende Salzlsg. zusetzt, indem man je nach dem D. des angewandten Lösungsmittels die Emulsion entweder durch die saure Salzlsg. oder die letztere durch die Emulsion hindurchtreten läfst, wodurch die in der Emulsion enthaltenen Seifen zerlegt werden, und eine schnelle Klärung der Fl. herbeigeführt wird, worauf das Lösungsmittel aus der nunmehr klaren Fettlsg. in üblicher Weise durch Dest. gewonnen wird.

Kl. 40a. Nr. 142231 vom 4/11. 1900. [17/6. 1903].

Fritz Projahn, Stolberg (Rhld.), *Verfahren zur Verarbeitung stark eisenhaltiger Zinkerze mittels eines erhitzten reduzierenden Gasstromes.* Das gut geröstete zinkhaltige Eisenerz wird zunächst bei der Reduktionstemperatur des Eisens mit einem vorgewärmten überschüssigen Strom von Leuchtgas behandelt. Nach Beendigung der Reduktion des Eisens wird die Temperatur gesteigert, so dafs nunmehr auch das Zinkoxyd reduziert wird; durch die gesonderte Reduktion des Eisens wird hierbei die Einw. der entstandenen Nebenprodd., Wasserdampf- und Kohlensäure, auf das Zink vermieden, und das Zink läfst sich von dem porösen Eisenschwamm vollständig abdestillieren und in eine Niederschlagskammer leiten. Der entzinkte Eisenschwamm wird entweder bei Luftabschlufs aufgefangen und direkt verwertet oder sofort im elektrischen Ofen eingeschmolzen, wobei der elektrische Strom nur eine Temperatursteigerung von wenigen Hundert Grad zu leisten hat.

Kl. 40a. Nr. 142433 vom 1/3. 1900. [9/6. 1903].

Caesar Gustav Luis, London, *Verfahren zum elektrolytischen Entzinnen von*

Weifsblechabfällen und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie. Die Weifsblechabfälle werden in einer Salzlsg. (Sole, Seewasser u. s. w.) nach Art eines galvanischen Elements als Anoden neben Kohlenkathoden eingebracht; nach Schliefsung des Stromkreises wird die Hauptmenge des Zinns von den Blechabfällen in den Elementen selbst abgeschieden und fällt als solches zu Boden, während der auf den Abfällen verbleibende geringe Rest in einem alkal. Entzinnungsbade, zu dessen Speisung der von den Elementen während der Zinnabscheidung gelieferte elektrische Strom verwendet wird, in üblicher Weise gewonnen wird.

Kl. 40a. Nr. 142434 vom 27/6. 1902. [4/6. 1903].

Karl Kaiser, Berlin, *Verfahren zum Chlorieren gemischter Erze.* Chlorierung wird dadurch bewirkt, dafs man durch das zerkleinerte kieselsäurehaltige, gut mit Kohle vermischte und auf Rotglut erhitzte Erz *Chlor* hindurchschickt, wobei sich die Kieselsäure in *Chlorsilicium* verwandelt und als solches in Dampfform entweicht. Die in Chloride übergeführten Metalle werden durch Elektrolyse gewonnen, wobei Chlor für den Chlorierungsprozefs regeneriert wird.

Kl. 40a. Nr. 142932 vom 1/6. 1900. [17/6. 1903].

Gesellschaft des Emser Blei- und Silberwerks, Ems, *Verfahren zur Abröstung von Schwefel-, Arsen- u. Antimonmetallen.* Die bei der Abröstung in Frage kommenden Rkk. gehen nicht mit einer Wärmebindung, sondern mit einer Wärmeentw. vor sich. Bei den bisher üblichen Verff. brannten nur wenige der in Betracht kommenden Verbb. nach erfolgter Entzündung ohne weitere Wärmezufuhr fort, weil die Luft entweder nicht in hinreichender Menge zu den Erzen hinzutreten konnte, oder weil die Wärme nicht genügend zusammengehalten wurde, indem die Luft nur auf die Oberfläche der Erzschicht wirkte, wenn nicht unter Eintritt kalter Luft in den Ofen gekrählt wurde. Diese Mängel werden nun dadurch beseitigt, dafs die Luft unter Pressung zugeführt wird. Hierbei findet nur ein sehr geringer Wärmeverlust statt, und die Abröstung erfolgt mit geringerem Luftüberschufs wie bei dem bisher üblichen Verf.

Kl. 53g. Nr. 142352 vom 28/9. 1901. [8/6. 1903].

Arthur Schmid, Rittergut Iden, Altmark, *Verfahren zur Herstellung eines Melassefutters.* Die Stoppel-, bezw. Ernterückstände der Rübensamenkultur, die Wurzeln oder auch „Stummeln" genannt, werden geerntet, gereinigt, getrocknet, zerkleinert und alsdann mit *Melasse* vermischt.

Kl. 53h. Nr. 142397 vom 12/8. 1902. [4/6. 1903].

Reeser Margarine-Fabrik, G. m. b. H., und **Carl Fresenius**, Rees a. Rh., *Verfahren zur Verbesserung naturbutterähnlicher Speisefette.* Die künstlichen Speisefette, wie *Margarine*, enthalten aus den zu ihrer Herst. verwendeten Rohstoffen stammende Eiweifskörper, welche sich beim Braten in der Pfanne festsetzen und dadurch unangenehme Wirkungen hervorrufen. Durch eine geringe Beigabe von *Lecithin*, das aus Gehirn oder Dotter oder anderen organischen lecithinhaltigen Stoffen gewonnen wird, soll dieser Übelstand beseitigt werden und der Kunstbutter aufserdem die Eigenschaft der Naturbutter verliehen werden, in der Pfanne sich zu bräunen. Der Zusatz von Lecithin erfolgt am besten während des Kirnens und beträgt je nach der Güte der zu erzeugenden Ware etwa 0,005—0,2% vom Gewicht der Fettmasse. Durch den bekannten Zusatz von *Cholesterin* oder *Vitellin* soll dieser Effekt nicht zu erreichen sein.

Schluss der Redaktion: den 15. Juni 1903.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

Arnold Reissert,

Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

1899. 27 Seiten. gr. 8. — **Preis jetzt 2 Mark.**

Nur noch wenige Exemplare.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Der

Grosse Stieler

für 30 Mark!

Hand-Atlas in 100 Karten.
50 Lieferungen zu je 60 Pfg.

Gotha: Justus Perthes.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

R. FRIEDLAENDER & Sohn, BERLIN, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

43 und 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele) und 6 Facsimileblättern. 1893.

Preis 24 Mark.

Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichniss der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

Dr. Sauer und Dr. Göckel,
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Mess-Instrumente** für **Maass-** und **Gasanalyse**, specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preisliste u. Angaben.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:
Das genetische System der chem. Elemente
von **W. Preyer.**
104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.
Preis 4 ℳ.

Verlag von **Gustav Fischer** in **Jena.**
Soeben erschien:
Lehrbuch
der
Experimentalphysik
in elementarer Darstellung.
Von
Dr. Arnold Berliner.
Mit 3 lithographischen Tafeln und 695 zum Teil farbigen Abbildungen im Texte.
Preis: 14 Mk., geb. 16 Mk. 50 Pf.

Max Stuhl,
Berlin N., Friedrichstr. 130.
Glastechnische Werkstätten
zur Anfertigung
feinster Glasinstrumente und Apparate für alle Zweige der Wissenschaft und Technik.
Specialität: **Doppelwandige Gefässe für flüssige Luft.**

Prakt. erfahrene Chemiker
für die Fabrikation diverser in das pharmaceutische Fach einschlagender Artikel bei schon bestehender Fabrik chemischer und pharmaceutischer Präparate im Auslande **gesucht.** Neu in Aussicht genommene Fabrikate sind: **Eiweiss- und andere künstliche Nährmittel, Kindermehl, Hämoglobin-Präparate, Tannin-Verbindungen, organische Silber-Verbindungen, Terpinhydrat, Terpinol, Cresolpräparate und Schwefeläther.** Gefl. Offerten sub **J. A. 7224** an **R. Friedländer & Sohn, Berlin** erbeten.

Fr. Chr. Fikentscher
Ges. m. beschr. Haftung.
Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1200 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.
Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 2. S. 87—172.

Chemisches Central-Blatt.

1903. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kullgren (C.), Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur 87.

Van Laar (J. J.), Begriff der unabhängigen Bestandteile 87.

Meyer (R.) und Jaeger (P.), Bestst. des Molekulargewichtes nach Landsberger 87.

Thiel (A.), Löslichkeit homogener Mischungen und die gemischten Depolarisatoren 89.

Bruni (G.) und Padoa (M.), Neue Unterss. über feste Lgg. und über Isomorphismus 89.

Lehfeldt (R. A.), Thermodynamik des Kadmiumelements 90.

Cohen (E.) u. Commelin (J. W.), Elektromotorische Kraft der Daniell'schen Ketten 90.

Strecker (O. und H.), B. schwer löslicher Niederschläge, speziell des Bleiweißes, bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden 90.

Meslin (G.), Magnetismus von Fll. und Kristallen 90.

Barus (C.), Diffusion von Dampf in kernhaltiger Luft 90.

Schreinemakers (F. A. H.), Dampfdrucke ternärer Gemische 91.

Valenta (E.), Fortschritte auf dem Gebiete der Photochemie 91.

Soddy (F.), Neue Fortschritte bezüglich der Radioaktivität 91.

Riedel (F.), Zwischenrkk. 91.

Bredig (G.) u. Haber (F.), Herrn F. Riedels Einwand gegen die Zwischenrkk. 91.

Pottevin (H.), Umkehrbarkeit der lipolytischen Wirkungen 92.

Anorganische Chemie.

Levi (M. G.), Elektrolytische Darst. der Persulfate 92.

Thurston (R. H.), Schwefeldioxyd und die binäre Maschine 92.

Muspratt (M.), Festes Natriumhypochlorit 92.

Leduc (A.), Im reduzierten Kupfer enthaltener gebundener Wasserstoff 93.

Lebeau (P.), Zers. des Lithiumcarbonats durch Hitze 93.

Hartmann (J.), Wellenlänge der Magnesiumlinie λ 4481 93.

Woy (R.), Löslichkeit des Aluminiums in Salpetersäure 93.

Lebeau (P.) u. Figueras (J.), Silicide des Chroms 94.
Mugdan (M.), Rosten des Eisens und seine Passivität 94.
Fedorow (E.), Neue unbeständige Modifikationen von Zink- und Nickelsulfat 95.
Mittasch (A.), Giftwirkung von Nickelkohlenoxyd 95.
Curie (P.) und Daune (J.), Emanation des Radiums und ihr Diffusionskoeffizient in Luft 95.
Korn und Strauss, Strahlung des radioaktiven Bleies 96.
Lichty (D. M.), Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodblei in W. bei Temperaturen von 0° aufwärts 96.
Sherrill (M. S.), Komplexb. und einige physikochemische Konstanten der Quecksilberhaloide 97.
Gernez (D.), Die Form, welche das Quecksilberjodid stets annimmt, wenn es sich aus einer Lsg. abscheidet 97.
Kurilow (W.), Ammoniakate des Silbernitrats 97.
Mayer (O.), Chromate mehrwertiger Metalle 98.
Ruff (O.) und Ipsen (R.), Titantetrafluorid 99.
Boudouard (O.), Kupfermagnesiumlegierungen 100.

Organische Chemie.

Wheeler (A. S.), Bromierung des Heptans 100.
Schmidt (J.), Formel des Trimethyläthylennitrosits, -nitrosats und -nitrosochlorids 100.
Schmidt (J.) und Austin (P. C.), Monobromtrimethyläthylennitrosat (2-Methyl-3-brom-3-nitrobutanol-[2]-nitrat) 101.
Schmidt (J.), Einw. von Stickstoffoxyd auf Tetramethyläthylen 102.
Lemoult (P.), Dibromacetylen, CBr : CBr 102.
Frerichs (H.), Einw. von Selencyankalium auf Verbb. der Chloressigsäure 103.
Moissan (H.), Einw. von Acetylen auf Cäsium- und Rubidiumammonium. Darst. und Eigenschaften der Acetylenverbb. $C_2Cs_2 \cdot C_2H_2$ — $C_2Rb_2 \cdot C_2H_2$ und der Carbide des Cäsiums und Rubidiums 105.
Grignard (V.), Art der Spaltung der gemischten Organomagnesiumverbb. Einw. des Äthylenoxyds 105.
Pope (W. J.) und Peachey (St. J.), Neue Klasse halogenhaltiger organischer Zinnverbb. 106.
Lespieau (P.), Additionsprodd. der Vinylessigsäure 106.
Grossmann (H.) und Krämer (H.), Einw. organischer SS. auf die Leitfähigkeit der gelben Molybdänsäure 106.
Marie (C.), Elektrolytische Reduktion der ungesättigten SS. 107.
de Jong (A. W. K.), Einw. von Chlorwasserstoff auf Brenztraubensäure 107.
Lobry de Bruyn (C. A.) u. Alberda van Ekenstein (W.), Formalderivv. der Zucker (Methylenglucoside) 108.
Jolles (A.), Darst. von Harnstoff durch Oxydation von Eiweiß mit Permanganat 109.
Frerichs (G.) und Hupka (H.), Thioharnstoffe der Phenylendiamine 109.
Johnson (T. B.), Molekulare Umlagerung von Thiocyanacetaniliden in labile Pseudothiohydantoine und die molekulare Umlagerung der letzteren in stabile Isomere 109.
Johnson (T. B.) u. Walbridge (W. K.), Chloracet-β-naphtalid 110.
Johnson (T. B.) und Mc Farland (D. F), Chloracet-m-xylidin 110.
Johnson (T. B.) u. Cramer (W. B.), Chloracet-m-nitroanilid 110.
Knipscheer (H. M.), Azoxybenzole 111.
Sachs (F.) und Loevy (H.), Magnesiumorganische Verbb. Einw. von Phosgen 111.
Reverdin (F.), p-Chlor-o-nitroanisol 111.
Elbs (K.) und Wogrinz (A.), Elektrochemische Reduktion von m-Nitroacetophenon und m-Nitrobenzophenon 112.
Wegscheider (R.), Tautomerie der o-Aldehydsäuren 112.
Bogert (M. T.) und Kohnstamm (L.), p-Aminobenzonitril 113.
Thoms (H.), Konstitution des Apiols 113.
Sudborough (J. J.) u. Thompson (K. J.), Einw. kaustischer Alkalien auf Zimtsäuredibromid und seine Ester 114.
Haller (A.), Der Einfluß, welchen die Einführung von Doppelbindungen in die den asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Kerne auf das Drehungsvermögen der cyklischen Moleküle ausübt 116.
Semmler (F. W.), Phellandren 116.
Meyer (R.), Eigentümliches Verhalten des Galleins 118.
Wichelhaus (H.), Abkömmlinge des β-Naphtalinindigos 118.
Plzák (F.), Cyklamin 119.
Ottow (W. M.), Euphorbon 119.
Kappen (H.), Kristallographisch-optische Unterss. einiger Flechtensäuren 120.
Angeli (A.) und Angelico (F.), Nitropyrrole 121.
Binz (A.) und Walter (A.), Addition von Alkali an Indigkarmin 122.
Moureu (Ch.) und Brachin (M.), Ketone mit Acetylenfunktion 122.
Ladenburg (A.) und Bobertag (O.), Partielle Racemie 123.
Kippenberger (C.), Nikotin 123.
Gamgee (A.) u. Jones (W.), Nukleoproteïde des Pankreas, des Thymus und der Nebenniere, mit besonderer Berücksichtigung ihrer optischen Aktivität 123.
Gamgee (A.) u. Hill (C.), Optische Aktivität des Hämoglobins und des Globins 123.

Physiologische Chemie.

Windisch (K.), Natürliches V. von Salicylsäure in Erdbeeren und Himbeeren 124.
Greshoff (M.) und Sack (J.) Kenntnis des Klebwachses (Propolis) 124.

Holde (D.), Kenntnis des Daturaöls 124.
Gill (A. H.) und Tufts (Ch. G.), Kommt Cholesterin im Olivenöl vor? 125.
Wefers-Bettink (H.), Pfeilgifte aus Borneo. Ipu Akka 125.
Bickern (W.), Kenntnis der Casimiroa edulis La Llave 125.
Sertz (H.), Veränderungen des sogenannten bleischwärzenden Schwefels im Verhältnis zum Gesamtschwefel bei der Keimung von Lupinen (Lupinus angustifolius) 126.
Schulze (E.) und Castoro, Kenntnis der Zus. und des Stoffwechsels der Keimpflanzen 126.
Ravaz (L.) und Sicard (L.), Braunwerden des Weinstocks 126.
Bokorny (Th.), Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Pflanzen 127.
Bertrand (G.), Auffindung und Beweis der Existenz von Arsen bei den Tieren 127.
Lépine (R.) und Boulud, Glucuronsäure des Blutes 127.
Michaelis (L.), Hemmungen der Präzipitinrk. 127.
Étard (A.) und Vila (A.), Ggw. von Cadaverin in den Prodd. der Hydrolyse der Muskeln 127.
Gessard (C.), B. des melanotischen Pigmentes in den Geschwülsten des Pferdes 128.
Spiegler (E.), Haarpigment 128.
Glaessner (K.), Antitryptische Wirkung des Blutes 129.
Anten (H.), Verlauf der Ausscheidung des Jodkaliums im menschlichen Harn 129.
Albarran (J.), Vergleichende Physiologie der beiden Nieren 129.
Loewi (O.), Unterss. zur Physiologie und Pharmakologie der Nierenfunktionen 129.
Pfeiffer (Th.), Resorption wässriger Salzlsgg. aus dem menschlichen Magen 130.
Bach (A.) und Battelli (F.), Abbau der Kohlehydrate im tierischen Organismus 130.
Henri (V.) und Larguier des Bancels, Gesetz der Wirkung des Trypsins auf die Gelatine 130.
Pohl (J.), Allantoinausscheidung bei Intoxikationen 130.
Slowtzoff (B.), Hungerstoffwechsel der Insekten 131.
Loewi (O.), Eiweißsynthese im Tierkörper 131.
Wiechowski (W.), Einfluß der Analgetica auf die intracranielle Blutzirkulation 131.
Hildebrandt (H.), Pharmakologie der Kampfergruppe 132.
Hayashi (H.) und Muto (K.), Ursache der Atemlähmung bei der Coniin- und Blausäurevergiftung 132.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Palmans (L.), Verss. über die Desinfektion mittels Chresylatine 132.
Greshoff (M.), Zus. indischer Nahrungsmittel 132.
Goldschmidt (C.), Formaldehyd 132.
Utz, Entsteht beim Kochen von Milch Schwefelwasserstoff? 133.
Fendler (G.) und Thaysen, Wachs aus Deutsch-Ostafrika 133.
Van Slyke (L.) u. Hart (E. B.), Beziehung des Kohlenstoffdioxyds zur Proteolyse bei der Reifung von Cheddarkäse 133.
Windisch (K.), Unters. zweier neuerdings in den Handel gebrachten Klärmittel für Wein und Branntwein 134.
Racine (R.), Zus. einiger neuer Fleischkonservierungsmittel 134.
Weber (K.), Konservierungsmittel Licet-Salz 134.
Kosutány (Th.), Weizen und Weizenmehle 134.
Welmans (P.), Puderkakaofälschung 134.
Schuftan (G.), Gefärbtes Poliermehl 135.

Medizinische Chemie.

Calmette (A.), Absorption von Tetanusantitoxin durch Wunden 135.
Erdmann (P.) u. Winternitz (H.), Proteinochrom, eine klinisch und bakteriologisch bisher nicht verwertete Farbenrk. 135.
Klemperer (G.), Messung des Harnfarbstoffs und ihre diagnostische Verwertbarkeit 136.

Pharmazeutische Chemie.

Kippenberger (C.), Pharmazeutisch-chemische Präparate 136.
Beuttner (E.), Wertbest. von Extractum Hydrastis fluidum 136.
Weis (E.), Wertbest. von Radix Ipecacuanhae 137.
Kunz-Krause (H.), Spontane Ausscheidung von kristallisiertem Calciumtartrat aus Vinum Colchici 137.
Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 137.
Arnold (C.) und Mentzel (C.), Unters. von Kresolseifenlsgg. 138.
Seyd (F.), Lysol und Lykresol 138.
Schmatolla (O.), Zur Unters. von Kresolseifenlsgg. 138.

Mineralogische und geologische Chemie.

Warth (H.) und Warth (F. J.), Zus. des indischen Laterits 139.
Clayton (E. G.), Kohlenhaltiger Schiefer aus Argentinien 139.
Zambonini (F.), Kristallographisches über den Epidot 139.
v. Sustschinsky (P.), Kenntnis des Geikieliths, Ilmenits und Hämatits 139.
Winchell (A. N.), Kupfermineralien 139.
Eakle (A. S.) Esmeraldait 139.
Bowman (H. L.), Mineralvorkommen zu Haddam Neck in Connecticut 140.
Watson (T. L.), Bauxitlager von Georgia und deren chemische Zus. und Entstehung 140.
Buttgenbach (H.), Boratlager der „Salinas grandes" in Argentinien 140.
Macco (A.), Nutzbare Bodenschätze der deutschen Schutzgebiete 140.
Simmersbach (B.), Steinkohlenbecken von Heraklea in Kleinasien 141.

Campbell (H. D.) u. Howe (J. L.), Meteoreisen von Augusta Co., Virginia 141.

Analytische Chemie.

Dowzard (E.), Neuer Kohlensäurebestimmungsapp. 142.
Schreiber (F.), App. zur Unters. von Grubengas 142.
Bosworth (A. W.), Bürette und Normallagg. zur Best. von Stickstoff nach der Kjeldahlschen Methode 142.
Matthes (H.) u. Müller (F.), Unters. des Milchserums mit dem Zeiss'schen Eintauchrefraktometer 142.
Alexander (H.), Gasmessung und Gasanalyse 143.
Oppenheimer (C.), Reduktion von Stickoxyd durch alkalisches Pyrogallol 143.
Williams (C. B.), Best. von Gesamt-Phosphorsäure und Kali in Böden 143.
Pettit (J. H.), Verbesserte Methode zur Trennung und Best. der Gesamt-Alkalien in Böden 144.
Monhaupt (M.), Wasserunters. 144.
Geelmuyden (H. Ch.), Quantitative Best. der stickstoffhaltigen Bestandteile des Meerwassers nebst Bemerkungen über kolorimetrische Methoden 144.
Knecht (E.) und Hibbert (E.), Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse 145.
Fischer (B.), Technik der Elastinfärbung 146.
Beckurts (H.) u. Lehrmann (W.), Quantitative Best. von Fluor in Wein 146.
Liechti (P.) u. Ritter (E.), Anwendbarkeit der Schlösing'schen Methode zur Best. des Nitratstickstoffs bei Ggw. organischer Substanzen 146.
v. Lorenz (N.), Unhaltbarkeit der Citratmethode zur Best. der Phosphorsäure in Thomasschlacken 146.
Taylor (F. O.), Perkins Nachw. von Dicarbonaten 147.
Donath (E.) u. Ditz (H.), Unterscheidung von Braun- und Steinkohle 147.
Naske (Th.), Formen des Siliciums im Eisen 147.
Jaboulay (E.), Vollständige Analyse des Ferrochroms 148.
Baubigny (H.), Fällung des Mangans durch Überschwefelsäure in saurer Lsg. 148.
Neveu (E.), Probe auf Platin und seine Legierungen mit edlen Metallen 149.
Riegler (E.), Empfindliche, einfache und rasch ausführbare Zuckerprobe mit oxalsaurem Phenylhydrazon 149.
Causse (H.), Rk. mit schwefligsäurehaltigem Methylviolett 149.
Osborne (Th. B.) u. Harris (I. F.), Kohlehydratgruppe im Eiweifsmolekül 150.
Schoorl (N.) und Van Pienbroek (M. J.), Aschebest. in Brot und anderen Nahrungsmitteln 150.
Reuter (L.). Best. von Formaldehyd 150.
Dennis (L. M.) und O'Neill (J. G.), Best. von Benzol im Leuchtgas 150.
Drawe (P.), Best. der Schalen im gemahlenem Kakao 151.
Dekker (J.), Bestandteile des Kakaos und der Kola und ihre Best. 151.
Marcusson (J.), Unters. von Wollolеinen 151.
Holde (D.), Prüfung des Gefrierpunktes fetter Öle 151.
Hall (W.), Klinische Best. des Gesamtgehaltes von Purin im Harn mittels Purinometer 152.
Formánek (J.), Unters. und Nachw. organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege 152.
Lintner (C. J.) und Sollied, (P.), Best. des Stärkeverflüssigungsvermögens des Malzes 152.
v. Egloffstein, Praktische Methode zur Best. der diastatischen Wirksamkeit 153.
Procter (H. R.) und Blockey (F. A.), Absorption von Nicht-Tanninsubstanzen durch Hautpulver und ihr Einfluſs auf die Best. des Tannins 153.
Holde (D.), Best. von weichem Asphaltpech in dunklen Mineralcylinderölen 154.
Marcusson (J.), Säuregehalt gefärbter Mineralöle 154.
Holde (D.), Prüfung von Leuchtpetroleum mittels der sogen. Natronprobe 155.
Gnehm (R.), Neue Methode zur quantitativen Best. der Zinn-Phosphat-Silikat-Charge auf Seide 155.
Gnehm (R.) und Weber (G.), Einw. von Kieselfluorwasserstoffsäure und von Fluorwasserstoffsäure auf Seide 155.

Technische Chemie.

Lang (W. R.), Chemische Industrie Canadas 156.
Macgregor (J.), Entfärbung von Moorwasser durch Alaun 156.
Carpenter (R. F.) u. Linder (S. E.), Die Claus'sche Rk. 156.
Hart (B.) und Bailey (G. H.), Schwefelsäurefabrikation durch den Kammerprozeſs 157.
Porter (H.), Zugverteilung und Strömungen in Schwefelsäurekammern 157.
Newton (W.), Gewinnung von Jod aus Salpetermutterlaugen 158.
Renard (Ch.), Reinigung des industriellen Wasserstoffs durch Kälte 158.
Cushman (A. S.), Ursache des Bindungsvermögens von Gesteinspulvern und die Plastizität von Tonen 158.
Jordis (E.) und Kanter (E. H.), Geschichtliche Entwicklung der Theorien über die Konstitution der Portlandcemente 159.
Waldeck (C.), Gasanalytische Durchrechnung eines deutschen Hochofens auf graues Gieſsereiroheisen 159.
Guillet (L.), Cementierung der Stahle 159.
Belloc (G.), Entkohlung der Stahle und dünnen Metallblättchen durch Verdampfen im Vakuum 159.
Conroy (J. T.), Einw. von Schwefelsäure auf Platin 160.

Rüdiger (H.), Die Spiritus- und Spirituspräparate-Industrie in den Jahren 1901 und 1902 161.
Marre (F.), Eindicken der Weine 161.
Hillyer (H. W.), Reinigungsvermögen der Seife 161. — Seifenlagg. 161.
Smith (W.), Coffignier's Berlinerblaurk.; weitere Ausdehnung und Möglichkeit der praktischen Anwendung 162.
v. Georgievics (G.), Neue Färbevers. von Ed. Knecht, A. Binz und G. Schröter. Zur Theorie des Färbens 162.
Rolffs (E.), Dreifarbendruck auf Gewebe 163.
Lepetit (R.), Zerstäubungsverfahren von J. Cadgène 163. — Sulfithaltige Quebrachoextrakte 163.
Lippert (W.), Neuerungen in der Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen 164.
Heupel (A.), Zus. der Öllacke und die Beurteilung des praktischen Wertes derselben 164.
Fawsitt (Ch. A.), Flüssige Sikkative und ihre trocknenden Eigenschaften 164.
Lumière (A. L.) und Seyewetz (A.), Zerstörung des „dichroitischer Schleier" genannten photographischen Schleiers 165.
Strache (H.), Vergasung des Kohlenstoffs beim Heifsblasen im Generator 165.
Dicke (H.), Wassergasautocarburation in Leuchtgasanstalten 166.
Polack (G.), Aerogengas und Acetylen 166.
Killing (C.), Theorie des Gasglühlichtes 166.

Patente.

Young (S.), Gewinnung wasserfreien Alkohols aus Spiritus mittels fraktionierter Dest. und ohne wasserentziehende Chemikalien 167*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Färben mit den nach dem Verfahren des Patents 139633 erhaltenen Farbstoffen der Anthracenreihe 167*.
Neue Augsburger Kattunfabrik, Ätzen gefärbter Gewebe durch Zinkstaub und neutrales Kaliumsulfit 168*.
Trainer (E.), Darst. eines Bindemittels für Briketts aus den Abfalllaugen der Sulfitzellulosefabrikation 168*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverfahren 168*.
Meyer (L.), Darst. von Flufssäure 168*.
Triplex, Gesellschaft für Sole-Verdampfung im Vakuum m. b. H., Reinigung von Sole von Kalksalzen 169*.
Eichelbaum (G.), Darst. von haltbaren Halogenstärkeverbb. 169*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. einer Dibromaminoanthrachinoncarbonsäure 169*.
Dahl & Comp., Darst. eines gemischten Disazofarbstoffes 170*. — Darst. gemischter Disazofarbstoffe 170*.
Cassella (L.) & Co., Darst. von Arylderivv. alkylierter Isorosinduline 170*.
Sudre (Ch.), Gewinnung von Glycerin aus Destillationsrückständen vergorener Massen wie Schlempe und dergleichen 171*.
Zühl & Eisemann, Darst. zelluloidartiger Massen 171*.
Gasch (A.), Entsinken von zinkhaltigen Kiesabbränden 171*.
Langbein (G.) & Co., Darst. von Metallübersügen durch Kontakt 171*.
Peeters (J.), Reinigung von Hefeextrakten 171*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Ersatzmittel für die ätzenden und kohlensauren Alkalien in photographischen Entwicklern 172*.
Bauchspiefs (R.), Darst. wasserdichten und ausschlagfreien Cements 172*.

Bibliographie 172.

Namenregister.

Albarran, J. 129.
Alberda van Ekenstein, W. 108.
Alexander, H. 143.
Angeli, A. 121.
Angelico, F. 121.
Anten, H. 129.
Arnold, C. 138.
Austin, C. 101.
Bach, A. 130.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 167. 168.
Bailey, G. H. 157.
Barus, C. 90.
Battelli, F. 130.
Baubigny, H. 148.
Bauchspiefs, R. 172.
Beekurts, H. 146.
Belloc, G. 159.
Bertrand, G. 127.
Beuttner, E. 136.
Bickern, W. 125.
Binz, A. 122.
Blockey, F. A. 153.
Bobertag, O., 123.
Bogert, M. T. 113.
Bokorny, Th. 127.
Bosworth, A. W. 142.
Boudouard, O. 100.
Boulud 127.
Bowman, H. L. 140.
Brachin, M. 122.
Bredig, G. 91.
Bruni, G. 89.
Buttgenbach, H. 140.
Calmette, A. 135.
Campbell, H. D. 141.
Carpenter, R. F. 156.
Cassella (L.) & Co. 170.
Castoro 126.
Causse, H. 149.
Clayton, E. G. 139.
Cohen, E. 90.
Commelin, J. W. 90.
Conroy, J. T. 160.
Cramer, W. B. 110.
Curie, P. 95.
Cushman, A. S. 158.
Dahl & Comp. 170.
Daune, J. 95.
Dekker, J. 151.
Dennis, L. M. 150.
Dicke, H. 166.
Ditz, H. 147.
Donath, Ed., 147.
Dowzard, E. 142.
Drawe, P. 151.
Eakle, A. S. 139.
Egloffstein, v. 153.
Eichelbaum, G. 169.
Elbs, K. 112.
Erdmann, P. 135.
Étard, A. 127.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 169. 172.
Fawsitt, Ch. A. 164.
Fedorow, E. 95.
Fendler, G. 133.
Figueras, J. 94.
Fischer, B. 146.
Formánek, J. 152.
Frerichs, G. 109.
Frerichs, H. 103.
Gamgee, A. 123.
Gasch, A. 171.
Geelmuyden, H. Ch. 144.
Georgievics, G. v. 162.
Gernez, D. 97.
Gessard, C. 128.
Gill, A. H. 125.
Glaessner, K. 129.

Gnehm, R. 155.
Goldschmidt, C. 132.
Greshoff, M. 124. 132.
Grignard, V. 105.
Grossmann, H. 106.
Guillet, L. 159.
Haber, F. 91.
Hall, W. 152.
Haller, A. 116.
Harris, I. F. 150.
Hart, B. 157.
Hart, E. B. 133.
Hartmann, J. 93.
Hayashi, H. 132.
Henry, V. 130.
Heupel, A. 164.
Hibbert, E. 145.
Hildebrandt, H. 132.
Hill, C. 123.
Hillyer, H. W. 161.
Holde, D. 124. 151. 154. 155.
Howe, J. L. 141.
Hupka, H. 109.
Ipsen, R. 99.
Jaboulay, E. 148.
Jaeger, P. 87.
Johnson, T. B. 109. 110.
Jolles, A. 109.
Jones, W. 123.
Jong, A. W. K. de 107.
Jordis, Ed. 159.
Kanter, E. H. 159.
Kappen, H. 120.
Killing, C. 166.
Kippenberger, C. 123. 136.
Klemperer, G. 136.
Knecht, E. 145.
Knipscheer, H. M. 111.
Kohnstamm, L. 113.
Korn 96.
Kosutány, Th. 134.
Krämer, H. 106.
Kullgren, C. 87.
Kunz-Krause, H. 137.
Kurilow, W. 97.
Ladenburg, A. 123.
Lang, W. R. 156.
Langbein (G.) & Co. 171.
Larguier des Bancels 130.
Lebeau, P. 93. 94.
Lehfeldt, R. A. 90.
Leduc, A. 93.
Lehrmann, W. 146.
Lemoult, P. 102.
Lepetit, R. 163.
Lépine, R. 127.
Lespieau, P. 106.
Levi, M. G. 92.
Lichty, D. M. 96.
Liechti, P. 146.
Linder, S. E. 156.
Lintner, C. J. 152.
Lippert, W. 164.
Lobry de Bruyn, C. A. 108.
Loevy, H. 111.
Loewi, O. 129. 131.
Lorenz, N. v. 146.
Lumière, A. L. 165.
Macco, A. 140.
Macgregor, J. 156.
Marcusson, J. 151. 154.
Marie, C. 107.
Marre, F. 161.
Matthes, H. 142.
Mayer, O. 98.
Mc Farland, D. F. 110.
Mentzel, C. 138.
Meslin, G. 90.
Meyer, R. 87. 118.
Meyer, L. 168.
Michaelis, L. 127.
Mittasch, A. 95.
Moissan, H. 105.
Monhaupt, M. 144.
Moureu, Ch. 122.
Müller, F. 142.
Mugdan, M. 94.
Muspratt, M. 92.
Muto, K. 132.
Naske, Th. 147.
Neue Augsburger Kattunfabrik 168.
Neveu, E. 149.
Newton, W. 158.
O'Neill, J. G. 150.
Oppenheimer, C. 143.
Osborne, T. B. 150.
Ottow, W. M. 119.
Padoa, M. 89.
Palmans, L. 132.
Peachey, S. J. 106.
Peeters, J. 171.
Pettit, J. H. 144.
Pfeiffer, Th. 130.
Plaák, Fr. 119.
Pohl, J. 130.
Polack, G. 166.
Pope, W. J. 106.
Porter, H. 157.
Pottevin, H. 92.
Procter, H. R. 153.
Racine, R. 134.
Ravaz, L. 126.
Renard, Ch. 158.
Reuter, L. 150.
Reverdin, F. 111.
Riedel, F. 91.
Riegler, E. 149.
Ritter, E. 146.
Rolffs, E. 163.
Rüdiger, H. 161.
Ruff, O. 99.
Sachs, F. 111.
Sack, J. 124.
Schmatolla, O. 138.
Schmidt, J. 100. 101. 102.
Schoorl, N. 150.
Schreiber, F. 142.
Schreinemakers, F. A. H. 91.
Schuftan, G. 135.
Schulze, E. 126.
Semmler, F. W. 116.
Sertz, H. 126.
Seyd, F. 138.
Seyewetz, A. 165.
Sherrill, M. S. 97.
Sicard, L. 126.
Simmersbach, B. 141.
Slowtzoff, B. 131.
Smith, W. 162.
Soddy, F. 91.
Sollied, P. 152.
Spiegler, E. 128.
Strache, H. 165.
Strauss 96.
Strecker, O. 90.
Strecker, H. 90.
Sudborough, J. J. 114.
Sudre, Ch. 171.
Sustschinsky, P. v. 139.
Taylor, F. O. 147.
Thaysen 133.
Thiel, A. 89.
Thompson, K. J. 114.
Thoms, H. 113.
Thurston, R. H. 92.
Trainer, E. 168.
Triplex, Gesellsch. für Sole-Verdampfung im Vakuum m. b. H. 169.
Tufts, Ch. G. 125.
Utz 133.
Valenta, E. 91.
Van Laar, J. J. 87.
Van Pienbroek, M. J. 150.
Van Slyke, L. 133.
Vila, A. 127.
Walbridge, W. K. 110.
Waldeck, C. 159.
Walter, A. 122.
Warth, F. J. 139.
Warth, H. 139.
Watson, T. L. 140.
Weber, G. 155.
Weber, K. 134.
Wefers-Bettink, H. 125.
Wegscheider, R. 112.
Weis, E. 137.
Welmans, P. 134.
Wheeler, A. S. 100.
Wichelhaus, H. 118.
Wiechowski, W. 131
Williams, C. B. 143.
Winchell, A. N. 139.
Windisch, K. 134. 124.
Winternitz, H. 135.
Wogrinz, A. 112.
Woy, R. 93.
Young, S. 167.
Zambonini, F. 139.
Zühl & Eisemann 171.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

8k. K. 21328. **Färben**, Verfahren zum — von Pflanzenfasern, Seide und ähnlichen animalischen Fasern mit Beizenfarbstoffen; Zus. z. Pat. 127698. Karl Knapstein, Crefeld. 21/11. 1899.

12k. W. 19526. **Ammoniak**, Verfahren zur synthetischen Herstellung von —. Dr. Herman Charles Woltereck, London. 20/8. 1902.

40a. B. 29874. **Metalloxyde**, Verfahren zur Reduktion von — durch Metallkarbide in Gegenwart eines Flussmittels. Henry Spencer Blackmore, Mount Vernon, V. St. A. 28/5. 1901.

49i. P. 14057. **Massive Körper**, Verfahren zur Herstellung von — aus Wolfram und Blei. Eugen Polte, Sudenburg-Magdeburg. 29/9. 1902.

49i. T. 7474. **Metalle**, Verfahren und Vorrichtung zum Zerstäuben von — auf elektrischem Wege. The Tin Electro-Smelting (Zinnoxyd) Co. Limited, London. 8/4. 1901.

53c. M. 22951. **Milchextrakt**, Verfahren zur Herstellung eines dem Fleischextrakt ähnlichen —; Zus. z. Pat. 129505. Otto Mierisch, Dresden und Dr. Otto Eberhard, Ludwigslust. 18/2. 1902.

80b. F. 16482. **Gipsplatte**, Verfahren zur Herstellung poröser — für Filterzwecke. Hans Schäffer,

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. Nr. 2. 8. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Carl Kullgren, *Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.* Vf. hat früher nachgewiesen (Z. physik. Ch. **41**. 407; C. **1902**. II. 726), daſs Rohrzucker sich wie eine schwache S. verhält, u. hat die Dissociationskonstante dieser S. bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Macht man nun die Annahme, daſs bei der Inversion die dissociierten Anteile des W. u. des Rohrzuckers miteinander reagieren, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge des Katalysators u. der dissociierten Anteile des W. und des Rohrzuckers proportional. Da die Änderung dieser beiden Dissociationsgrade mit der Temperatur bekannt ist, kann man daraus die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur unter sonst gleichen Umständen berechnen. Die Berechnung ergibt, bezogen auf die Geschwindigkeit bei 10,5° = 1, bei 26,6° und 39,8° die Werte 10,66 und 57,6, während 11,34 und 68,9 die beobachteten Werte sind. Die noch übrige Differenz zwischen Beobachtung u. Berechnung wird durch Versuchsfehler u. durch die Erhöhung der Beweglichkeit der Moleküle bei Erhöhung der Temperatur ausreichend erklärt. (Z. physik. Ch. **43**. 701—4. 22/5. Stockholm. Technische Hochschule.) BODLÄNDER.

J. J. Van Laar, *Zum Begriffe der unabhängigen Bestandteile.* In der Debatte zwischen NERNST und WEGSCHEIDER über diesen Gegenstand (vgl. Z. physik. Ch. **43**. 89. 113. 376; C. **1903**. I. 907. 908. 1111) gibt Vf. NERNST recht u. zeigt durch eine anschauliche Entwicklung, daſs die Phasenregel niemals eine Einschränkung erleidet. (Z. physik. Ch. **43**. 741—44. 22/5.) BODLÄNDER.

Richard Meyer und **Paul Jaeger**, *Zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach Landsberger.* Die Vff. berichten über eine Versuchsreihe zur weiteren Ausbildung des LANDSBERGER'schen Verf., die dadurch veranlaſst wurde, daſs sie bei der Ausführung von Molekulargewichtsbestst. mit Eg. als Lösungsmittel, der beim Arbeiten nach diesem Verf. noch nicht verwendet worden zu sein scheint, auf Schwierigkeiten stieſsen. Diese beruhen teils auf der beträchtlichen Differenz zwischen dem Kp. der Essigsäure und der Lufttemperatur, teils auf den überaus hygroskopischen Eigenschaften dieses Lösungsmittels, welche die des wasserfreien A. noch zu übertreffen scheinen. Mit dem nachfolgend abgebildeten App. (Fig. 1) haben die Vff. diese Schwierigkeiten überwinden können. Er unterscheidet sich nur in wenigen Punkten von dem LANDSBERGER'schen: In das zweimal rechtwinklig gebogene Rohr *d* ist ein gut geschliffener Glashahn *e* eingefügt; der Kork des Dampfentwicklers *a* trägt statt des Sicherheitsrohrs ein oben erweitertes Luftkühlrohr *b*, welches durch einen Glashahn *c* und das Chlorcalciumrohr *m* mit der äuſseren Luft kommuniziert; es gestattet, die im Dampfentwickler befindliche k. Luft vor Beginn des Vers. in die äuſsere Atmosphäre zu jagen u. so ein Abkühlen des Siedegefäſses zu verhindern. Als Vorlage dient eine mit dem Kühler luftdicht verschlossene gewöhnliche Saugflasche *k*, deren seitliches Ansatzrohr mit dem Chlor-

calciumrohr *l* verbunden ist. Das Verf., nach welchem die Beststt. ausgeführt wurden, unterscheidet sich dadurch von dem LANDSBERGER'schen, daſs der das Siedegefäſs umgebende Mantel gleich von Anfang an mit einer gröſseren Menge des Lösungsmittels beschickt und dieses zum Sd. erhitzt wird, wodurch die Fl. im Siedegefäſs schon vor dem Eintritt des Heizdampfes annähernd den Kp. erreicht und während des Vers. die Wärmeabgabe nach auſsen nahezu ganz vermieden wird. Ferner wird die Siedepunktsbest. des reinen Lösungsmittels durch diejenige einer Lsg. ersetzt, welche eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz enthält; es werden also zwei Beststt. mit zwei Lsgg. verschiedener Konzentration ausgeführt. Der Vorteil dieser Arbeitsweise liegt darin, daſs in beiden Fällen nach Erreichung des Temperaturmaximums das Thermometer sinkt. Zur Ausführung der

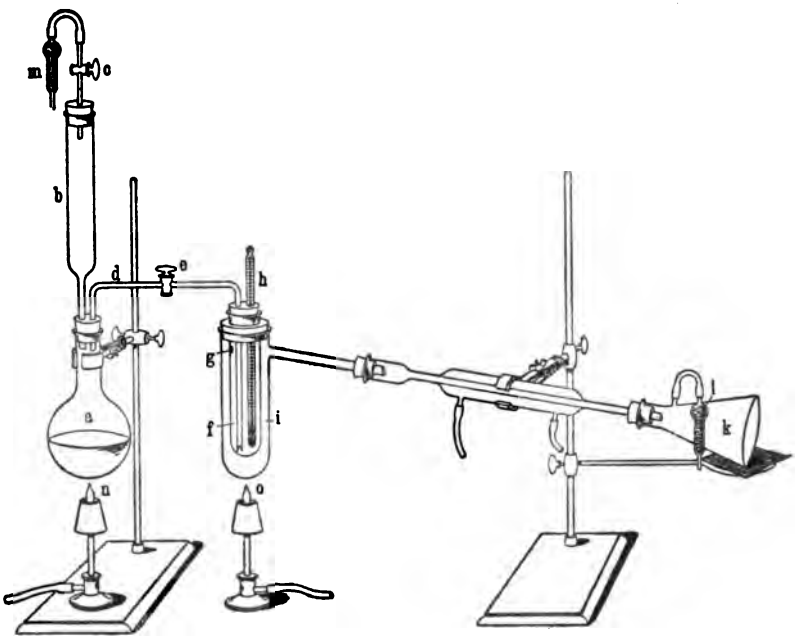


Fig. 1.

Best. wägt man zuerst den leeren App. (wie LANDSBERGER angegeben), bringt in das Gefäſs *f* die abgewogene Substanz I und 3—4 ccm Eg. (KAHLBAUM) u. setzt das Gefäſs *f* in den mit 75 ccm Eg. und Bimssteinstückchen beschickten Mantel *i*. In den Kolben *a* bringt man 200—250 ccm Eg. und 10 g entw. $CuSO_4$ (von diesem auch in die Vorlage *k*) nebst Bimssteinstückchen. Die Hähne *c* u. *e* sind zunächst geschlossen. Sobald die Temperatur in *f* den Kp. des Eg. nahezu erreicht hat, erwärmt man *a* und öffnet *c*, nachdem das Rohr *m* vorher abgenommen wurde; wenn die Fl. in *a* heftig siedet, schaltet man die beiden Hähne *c* und *e* um; ist dann das Temperaturmaximum erreicht, schlieſst man rasch *e* und öffnet *c* wieder. Nach dem Erkalten wägt man den App. zurück. In derselben Weise verfährt man nochmals, nachdem man Substanz II in den App. zur Lsg. I gebracht hat. Die Beststt. in Eg. — sie wurden mit Acetanilid, Nitrophenol, Azobzl. etc. ausgeführt — zeigen fast ausnahmslos eine Schärfe, wie sie sonst bei Molekulargewichtsbeststt. kaum erreicht werden. Auſserdem haben die Vff. noch einige Beststt. mit Anilin

als hochsiedendes Lösungsmittel mit ähnlichem Erfolg ausgeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1555—60. 25/5. [5/5.] Braunschweig. Lab. für anal. u. techn. Chemie der techn. Hochsch.) HÖNIGSBERGER.

A. Thiel, *Die Löslichkeit homogener Mischungen und die gemischten Depolarisatoren.* Es wird eine Systematik der verschiedenen Fälle homogener Mischbarkeit fester Stoffe und der entsprechenden Löslichkeiten gegeben, und es werden für jeden Fall die zugehörigen Beispiele aus der Literatur angeführt. Zur Entscheidung, ob eine Mischungsreihe als eine isomorphe oder eine isodimorphe anzusehen ist, oder ob eine eigentliche feste Lsg. vorliegt, die von den isomorphen Mischungen wohl zu unterscheiden ist, werden die Löslichkeiten benutzt. In der EMK. von Silber gegen Ndd., die AgBr neben AgCl, AgBr neben AgJ u. AgBr neben AgCNS enthalten, haben KÜSTER und der Vf. schon früher (Z. anorg. Ch. **24**. 54; **33**. 136; C. **1900**. II. 75; **1903**. I. 129) ein Mittel zur Messung der Löslichkeit der gemischten Ndd. gefunden, das mit einigen Berichtigungen auch jetzt angewandt wird. Es werden folgende Grenzfälle unterschieden: 1. Grenzfall der absoluten Isomorphie; die Löslichkeitskurve der Mischungen ist die gerade Verbindungslinie der Löslichkeitspunkte der Komponenten. 2. Vollkommene Mischbarkeit; die Mischungen zeigen Löslichkeiten, welche zwischen denen der reinen Körper liegen, aber nicht auf einer geraden Linie. Das Verhältnis der Löslichkeiten des einen Stoffes in dem anderen festen Stoff und in der flüssigen Lsg. $C_B : C_A$ ist konstant. 3. Bei vollkommener Mischbarkeit zeigt die Löslichkeit ein Maximum, und das Verhältnis $C_B : C_A$ ist inkonstant. 4. Die Komponenten sind vollkommen mischbar, und die Löslichkeitskurve zeigt ein Minimum. 5. Die Mischbarkeit ist begrenzt, und die Löslichkeit der Mischungen liegt zwischen denen der Komponenten. 6. Die Mischbarkeit ist begrenzt, u. die Löslichkeit der gesättigten Mischung ist gröfser als die der reinen Stoffe. 7. Isodimorphie bei vollkommener Mischbarkeit der stabilen Modifikation des einen mit der labilen Modifikation des anderen Stoffes. 8. Isodimorphie bei Mischbarkeit nach 3. 9. Isodimorphie bei Mischbarkeit nach 4. 10. Isodimorphie bei begrenzter Mischbarkeit der beiden Paare nach 5. 11. Isodimorphie bei begrenzter Mischbarkeit der beiden Paare nach 6. 12. Grenzfall der festen Lsg., wobei sich der Verlauf der Löslichkeitskurve in Gebieten höherer Konzentration nicht absehen läfst. 13. Grenzfall der vollkommenen Unmischbarkeit. (Z. physik. Ch. **43**. 641—70. 22/5. Clausthal. Chem. Inst. der Bergakademie.) BODLÄNDER.

G. Bruni und **M. Padoa**, *Neue Untersuchungen über feste Lösungen und über Isomorphismus.* Aus einer Reihe kryoskopischer Beststt. mit aromatischen Halogen- und Nitroderivaten ziehen Vff. folgende allgemeinen Schlüsse: 1. Wenn man die Nitroderivate in den entsprechenden Cl-, Br- und J-Derivaten löst, hat man im allgemeinen B. von fester Lsg., charakterisiert durch eine sehr deutliche Anomalie. — 2. Wenn man dagegen Halogenderivate in den entsprechenden Nitroverbb. löst, so beobachtet man nur schwach anormale oder auch direkt normale Werte. Dabei ist zu berücksichtigen, dafs die Nitroverbb. alle bei weit höherer Temperatur schm., als die entsprechenden Halogenverbb., so dafs im Fall 1. deutlicher die kryoskopischen Anomalien hervortreten als im Fall 2. Zur Unters. herangezogen wurden: a) Monosubstituierte Derivate des Benzols: *Chlor-, Brom-* und *Jodbenzol* in *Nitrobenzol*. b) Disubstituierte Derivate des Benzols: *p-Chlornitrobenzol* in *p-Dichlorbenzol* u. *p-Bromnitrobenzol* in *p-Dibrombenzol*. — c) Monosubstituierte Derivate des Toluols: *p-Nitrotoluol* in *p-Bromtoluol* und in *p-Jodtoluol*. — d) Derivate der Benzoesäure: *p-Nitrobenzoesäuremethylester* in *p-Brombenzoesäuremethylester*. — e) Derivate des Naphtalins: *α-Bromnaphtalin* in *α-Nitronaphtalin*, *β-Nitronaphtalin* in *β-Chlor-*, *β-Brom-* u. *β-Jodnaphtalin*. — Das völlig

normale Verhalten des β-Nitronaphtalins in Jodnaphtalin bildete die einzige Ausnahme der von den Vff. oben aufgestellten Regelmäfsigkeiten. Jedenfalls geht aus den bisherigen Ergebnissen als sicher hervor, dafs unter den isomorphogenen Atomen u. Gruppen der ersten Reihe (organische Körper) (vgl. **Bruni**, *Über feste Lösungen*, AHRENS' Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge) zu den Halogenen u. dem Cyanogen der NO_2-Rest hinzuzufügen ist, der in den aromatischen Verbb. im allgemeinen als isomorphogen u. als isodimorphogen mit den Halogenen funktioniert. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 348—55. 3/5.) ROTH.

R. A. Lehfeldt, *Zur Thermodynamik des Kadmiumelements.* Zu den Berechnungen von COHEN (Z. physik. Ch. **34**. 620; C. **1900**. II. 803) bemerkt Vf, dafs das elektrische Äquivalent der Kalorie darin zu 4,234 Joule angesetzt sei, während es in Wirklichkeit 4,184 beträgt. Benutzt man diesen Wert, so ist die Übereinstimmung zwischen der elektrisch und der kalorimetrisch gemessenen Reaktionswärme noch besser als nach COHEN. (Z. physik. Ch. **43**. 745. 22/5.) BODLÄNDER.

Ernst Cohen und **J. W. Commelin**, *Die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Ketten.* CHAUDIER gibt an, dafs die EMK. der DANIELLschen Kette bei Zunahme der Konzentration der Zinksulfatlsg. erst steige, durch ein Maximum gehe und dann falle, was der Formel von NERNST widerspreche. Die Vff. finden, dafs die EMK. ganz der Theorie entsprechend bei Zunahme der Konzentration der Zinksulfatlsg. kontinuierlich abnimmt. (Z. f. Elektrochemie **9**. 431—35. 21/5. Utrecht. Inst. f. allgemeine und anorg. Chemie.) BODLÄNDER.

O. u. H. Strecker, *Bildung schwer löslicher Niederschläge, speziell des Bleiweifses, bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden. (Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn A. Isenburg.)* (Vergl. Z. f. Elektrochemie **9**. 455; C. **1903**. I. 1112.) Vff. haben nur Resultate vorläufiger Messungen ihrer Patentschrift einverleibt, ohne den Anspruch auf wissenschaftliche Exaktheit zu erheben. Die Beobachtungen, die sie gemacht haben, werden aber qualitativ durch die genaueren Messungen von ISENBURG bestätigt. (Z. f. Elektrochemie **9**. 455. 28/5.) BODLÄNDER.

Georges Meslin, *Magnetismus von Flüssigkeiten und Kristallen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 888; C. **1903**. I. 1114.) Die untersuchte Eigentümlichkeit besteht in einer ungleichen Änderung, die die Hauptkomponenten des Lichtes beim Durchgange durch gewisse im magnetischen oder elektrischen Felde befindliche Fll. erleiden, und die durch die Bezeichnung „magnetischer Dichroismus" nicht völlig genau wiedergegeben wird. Die Erscheinung tritt nur beim Kombinieren bestimmter Fll. mit festen kristallinischen Stoffen auf; über die verwendeten Stoffe und die beobachtete Gesetzmäfsigkeit werden eingehende Mitteilungen gemacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1305—8. [2/6.*].) MITTASCH.

Georges Meslin, *Einteilung der Flüssigkeiten und Kristalle unter magnetischem Gesichtspunkte.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 888. 1305; C. **1903**. I. 1114 und vorstehendes Referat.) Je nachdem ein fester Stoff in Kombination mit einer Fl. positiven oder negativen Dichroismus zeigt, läfst sich eine Klassifikation vornehmen, die der Vf. für eine gröfsere Zahl Verbb. in tabellarischer Form gibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1438—40. [15/6.*].) MITTASCH.

C. Barus, *Diffusion von Dampf in kernhaltiger Luft.* Vf. benutzte zu seinen Verss. einen geschlossenen, mit Manometer versehenen hohen Cylinder, an dessen Boden sich etwas Fl. befand, und der durch ein Rohr rasch evakuiert werden

konnte, während zwei andere Rohre zur Ein-, bezw. Ausführung von filtrierter oder kernhaltiger Luft dienten; beim Zusammentreffen von Dampf und kernhaltiger Luft tritt Nebelb. auf. Aus den Beobachtungen des Vf.'s geht hervor, daſs die Diffusion der Kerne sich viel rascher vollzieht als die der Flüssigkeitsdämpfe. Der Diffusionskoeffizient beträgt für CS_2 0,1, Bzl. 0,09, W. 0,23, Methylalkohol 0,16, A. 0,12, Propylalkohol 0,87; die Ggw. von Kernen ist ohne Einfluſs. Bei W. ist in einer Höhe von 20 cm erst nach $^1/_2$ Stunde halbe Sättigung an Dampf erreicht. Die Geschwindigkeit der Kerne ist in Benzoldampf von derselben Gröſsenordnung wie in Wasserdampf. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **15**. 472—76. 19/6. Providence. BROWN-Univ.) MITTASCH.

F. A. H. Schreinemakers, *Einige Bemerkungen über Dampfdrucke ternärer Gemische.* Es liegt eine Meinungsverschiedenheit gegenüber OSTWALD über die Gestalt einer bestimmten Destillationskurve eines ternären Gemisches vor. Der Vf. verteidigt seine früher gegebene (Z. physik. Ch. **36**. 425; C. **1901**. I. 722) Auffassung dieser Kurve. (Z. physik. Ch. **43**. 671—85. 22/5.) BODLÄNDER.

R. Valenta, *Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Photochemie.* Bericht über neuere Forschungsergebnisse u. Erfindungen auf dem Gebiet der theoretischen u. der angewandten Photochemie. (Österr. Chem. Ztg. **6**. 241—47. 1/6.) MITTASCH.

Frederick Soddy, *Einige neue Fortschritte bezüglich der Radioaktivität.* Der Vf. gibt einen zusammenfassenden Bericht über die Unterss. RUTHERFORDs und seiner Mitarbeiter über die Radioaktivität des Th u. Ra. Besonders hervorgehoben wird, daſs die Strahlungserscheinungen von stofflichen Umwandlungen begleitet sind, die namentlich im Falle des Th deutlich hervortreten und hier die genetische Stufenfolge bilden: Th, ThX, Emanation, erregte Radioaktivität und unbekannte weitere Prodd. Die Veränderungen sind nicht gewöhnlicher chemischer Natur, sondern bestehen in Desintegration von Atomen, wobei besonders charakteristisch ist, daſs an sehr geringe Substanzmengen sehr hohe inneratomige Energiebeträge geknüpft sind. (Contemporary Review 708 ff. Mai. Sep. v. Vf. 15 S.) MITTASCH.

F. Riedel, *Zwischenreaktionen.* Die Idee des beweglichen Gleichgewichts ist ein noch nicht allseitig erkannter Irrtum. Die bei der Theorie der Zwischenrkk. angenommene indirekte Rk. würde bei ihrem Ablaufe den merkwürdigen Nebeneffekt zeitigen, eine periodisch funktionierende Maschine, die ohne Aufwand von Arbeit läuft, indem der Katalysator von selbst in die chemische Verb. eintreten und von selbst wieder austreten würde. Die von der Theorie angenommenen Zwischenrkk. sind hiernach unmöglich und können nicht zur Erklärung der katalytischen Geschwindigkeitsänderung eines chemischen Prozesses dienen. Sie müssen u. a. auch aus der herrschenden Theorie des Bleikammerprozesses ausgeschaltet werden. (Z. f. angew. Ch. **16**. 492—94. 26/5. [April] Iserlohn.) WOY.

G. Bredig und **F. Haber**, *Herrn F. Riedels Einwand gegen die Zwischenreaktionen.* RIEDEL (s. vorsteh. Ref.) glaubt aus der Thermodynamik schlieſsen zu dürfen, daſs die Annahme einer Zwischenrk. zur Erklärung katalytischer Rk.-Beschleunigungen unzulässig ist. Er übersieht in seinem Beispiel, daſs nicht der ganze Umwandlungsprozeſs in sich ein wirklich vollständiger, isothermer Kreisprozeſs ist, sondern nur der Katalysator zu Anfang und zu Ende im selben Zustand ist und somit, für sich betrachtet, eine Verwandlung erfährt, die vollständig rückgängig gemacht wird. Dieser partielle Kreisprozeſs wird aber von der Thermodynamik ausdrücklich als möglich anerkannt. OSTWALD wird von RIEDEL ganz

irrtümlich citiert. (Z. f. angew. Ch. **16**. 557—58. 16/6. [28/5.] Karlsruhe und Heidelberg.) WOY.

Henri Pottevin, *Über die Umkehrbarkeit der lipolytischen Wirkungen.* KASTLE und LÖWENHART (Amer. Chem. J. **26**. 533; C. **1901**. I. 263) haben nachgewiesen, dafs das fettspaltende Ferment des Pankreas A. und Buttersäure zu verestern vermag; Vf. zeigt, dafs es auch gegenüber Glycerin und den höheren Fettsäuren die gleiche Wirkung besitzt. In Gemischen von Pankreas-Glycerinextrakt und Ölsäure entsteht beispielsweise Monoleïn, welch' letzteres umgekehrt durch Pankreasextrakt wieder partiell in Ölsäure und Glycerin zerlegt wird. Es handelt sich um einen umkehrbaren Vorgang, der unter sonst gleichen Bedingungen stets zu dem nämlichen Gleichgewichte zwischen S und Glycerin einerseits und Ester andererseits führt. Der Wert des Verhältnisses $\frac{S}{\text{Ester}}$ variiert mit dem W-Gehalte des Pankreasextraktes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1152—55. 20/5.) BURIAN.

Anorganische Chemie.

M. G. Levi, *Beitrag zur elektrolytischen Darstellung der Persulfate.* Bei der Elektrolyse ohne Diaphragma und mit Chromatzusatz nach MÜLLER und FRIEDBERGER (Z. f. Elektrochemie **8**. 230; C. **1902**. II. 9) ist es nicht nötig, die Temperatur sehr tief zu halten, da auch bei 30° die Ausbeuten nur wenig von denen bei 0° verschieden sind, und erst von 40° an eine erhebliche Abnahme eintritt. Das Kathodenmaterial ist von geringem Einflufs; an Blei ist die Ausbeute am kleinsten, an Kohle am gröfsten, ohne dafs bedeutende Unterschiede herrschen. Rauhheit der Platinanoden bedingt Verschlechterung der Ausbeuten. (Z. f. Elektrochemie **9**. 427—28. 21/5. Karlsruhe. LE BLANC.) BODLÄNDER.

R. H. Thurston, *Schwefeldioxyd und die binäre Maschine.* Zur Beantwortung der Frage bezüglich der Überlegenheit der Dampfmaschine mit sekundärer, durch SO_2 betriebener Maschine gegenüber der gewöhnlichen Dampfmaschine ist eine genaue Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des SO_2-Dampfes nötig. Vf. gibt die wichtigsten Daten (latente Verdampfungswärme, Druck, Volumen etc. bei verschiedenen Temperaturen) in graphischer Darst. und berechnet thermodynamisch die ideale Leistungsfähigkeit der Maschine. Durch Vergleich mit dem wirklich erzielten Effekt zeigt sich, dafs ca. die Hälfte der verwertbaren Energie durch sekundäre Vorgänge verloren geht. (Journ. Franklin Inst. **155**. 429—42. Juni.) MITTASCH.

Max Muspratt, *Festes Natriumhypochlorit.* Vf. hat früher (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 1096; C. **98**. II. 446) berichtet, dafs es ihm gelungen ist, kristallinisches *Natriumhypochlorit* mit etwa 40% NaOCl u. 55% Wasser herzustellen. Die Darst. dieser Verb. im Grofsen, und ihre technische Verwendung scheiterten daran, dafs die Kristallm. bereits bei 20° in ihrem Kristallwasser schm. und sich dann rapide zers. Durch Vermischen mit entwässerter Soda liefs sich der Zersetzungspunkt nur um etwa 3° heraufdrücken. Beim Vermengen der Kristalle mit Kieselguhr findet eine spontane Umwandlung in Chlorat statt. Schliefslich gelang die Konservierung dadurch, dafs man das Salz unter vermindertem Druck durch einen Strom trockner Luft entwässerte. Man erhält ein Pulver, das nicht annähernd so hygroskopisch wie das kristallwasserhaltige Salz ist und bei etwa 45° schm. Es ist nicht zersetzlicher als Chlorkalk und besitzt 40—60% wirksames Chlor. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 591—92. 30/5. [29/4.*] Bezirksverein Liverpool.) RASSOW.

Anatole Leduc, *Über den im reduzierten Kupfer enthaltenen gebundenen Wasserstoff.* Früheren Beobachtungen des Vf.'s zufolge werden von dem im H-Strom reduzierten Cu nach dem Überleiten mehrerer Liter Luft bei Rotglut noch wägbare Mengen H zurückgehalten (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 1332; C. **1903**. I. 310; vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **113**. 71; C. **91**. II. 418). Nach Ansicht GAUTIER's (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 21; C. **1903**. I. 432) ist der Beweis für die Richtigkeit dieser Beobachtung erst durch einwandsfreie Verss. zu erbringen. Vf. hat zu diesem Zweck 45 g Kupferspäne in einer 25 cm langen, 2 cm weiten Röhre zunächst durch einen Luftstrom oxydiert, das gebildete CuO darauf durch trockenen H reduziert, die Röhre nach dem Erkalten evakuiert und sodann, ohne dafs hierbei eine Gewichtszunahme des angehängten P_2O_5-Röhrchens eintrat, über das reduzierte Cu 10 l trockene Luft bei gewöhnlicher Temperatur geleitet. Er erhielt, als er jetzt 5 l Luft in $2^1/_2$ Stdn. bei Rotglut die Röhre passieren liefs, 3,8 mg W., durch weitere 10 l Luft nochmals 3,4 mg W. Ein nochmaliges Überleiten von 10 l Luft bei Rotglut rief dagegen keine Gewichtszunahme des P_2O_5 mehr hervor. Nach dem Passieren der ersten 5 l Luft hielt das rotglühende Kupfer also noch wägbare Mengen H zurück. — Zum Schlufs verteidigt Vf. seine Bestst. der D. des atmosphärischen N. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1254—56. [25/5.*].)
DÜSTERBEHN.

P. Lebeau, *Über die Zersetzung des Lithiumcarbonats durch Hitze.* Nach TROOST (Ann. Chim. Phys. [3] **51**. 129) beginnt das Lithiumcarbonat sich bereits vor seinem F. zu zers., doch gelang es nicht, durch einstündiges Erhitzen mit der DEVILLE'schen Gebläselampe mehr wie $^4/_5$ der CO_2 auszutreiben. Vf. hat die Unters. wieder aufgenommen und das Lithiumcarbonat in einer evakuierten Porzellanröhre mit Hilfe eines kleinen elektrischen Ofens erhitzt. Die Resultate waren folgende:

Temperatur:	580	610	620	640	710	740	770	800	830	840	860	890	930	1000°
Druck in mm-Hg:	0	1	3	8	16	19	23	29	34	37	41	50	61	91

Als Vf. zwecks Darst. von wasserfreiem *Lithiumoxyd* das Carbonat 1 Std. lang im Vakuum der Luftpumpe auf 1000° erhitzte, konstatierte er, dafs sich das gebildete Oxyd völlig verflüchtigt hatte. — Das Lithiumcarbonat beginnt sich also bei etwa 600° zu zers., und das entstehende Lithiumoxyd besitzt bei dieser Temperatur bereits eine solche Dampftension, dafs es sich völlig verflüchtigen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1256—57. [25/5.*].)
DÜSTERBEHN.

J. Hartmann, *Wellenlänge der Magnesiumlinie λ 4481.* Die genaue Best. der in den Spektren vieler Sterne des 1. Typus kräftig auftretenden Mg-Linie wird dadurch erschwert, dafs dieselbe im Spektrum des elektrischen Funkens zwischen Mg-Elektroden immer sehr breit und verwaschen auftritt. Vf. hat verschiedene Bedingungen ermittelt, unter denen die Linie möglichst kräftig und scharf erscheint. Das vollkommenste Verf. besteht in der Herst. von Funkenentladungen im Vakuum unter Einschaltung einer zweiten Funkenstrecke, wobei mit Benutzung eines grofsen Induktoriums und dreier Leydener Flaschen die Linie schon bei ca. 60 mm Druck genügend scharf war. Die wahre Wellenlänge beträgt λ = 4481,384, bezogen auf die KAYSERschen Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens. Die dieser Mg-Linie naheliegende Fe-Linie hat die Wellenlänge 4482,397. Im Sonnenspektrum ist die gemessene Linie nicht enthalten. (Physik. Ztschr. **4**. 427—29. [4/9.] Potsdam. Astrophysikal. Observat. Sep. v. Vf.)
MITTASCH.

Rudolf Woy, *Über die Löslichkeit des Aluminiums in Salpetersäure.* Eigenartige Korrosionen von Aluminiumplatten im Salpetersäurebade, welche in einer

Kunstdruckanstalt beobachtet wurden, gaben Veranlassung, die Löslichkeit des Al in HNO_3 zu studieren. Entgegen den bisherigen Angaben der Litteratur, daſs Al von dieser S. wenig oder gar nicht gel. werde, zeigten die Verss., daſs die Löslichkeit, wenigstens des technischen Al, in HNO_3 eine rasche und sehr erhebliche ist, wobei HNO_3 zu NH_3 reduziert wird. (Z. öffent. Ch. **9**. 158—61. 15/5. [17/4.] Breslau.) Woy.

P. Lebeau und **J. Figueras**, *Über die Silicide des Chroms.* Vff. studierten die Einw. wachsender Mengen von Silicium (in Form von Siliciumkupfer, freiem und nascierendem Si) auf ein Gemisch von Kupfer und Chrom und konstatierten dabei die B. von 4 verschiedenen Chromsiliciden. Von diesen 4 gut definierten Verbb., $SiCr_3$, $SiCr_2$, Si_2Cr und Si_3Cr_5, sind die 3 ersteren bereits von Zettel, Moissan u. de Chalmot dargestellt und beschrieben worden. Das vierte, bisher unbekannte *Chromsilicid*, Si_2Cr_5, entsteht durch 4 Minuten langes Erhitzen eines Gemisches von 100 g 12%ig. Siliciumkupfer mit 4 g Chrom durch einen Strom von 600 Amp. u. 70 Volt und Behandeln des Reaktionsprod. abwechselnd mit 50%ig. HNO_3 u. verd. Natronlauge. Vierkantige Prismen, D^0. 5,6, ritzen Glas, aber nicht Quarz. Chlor bildet bei 400° unter Glüherscheinungen Chrom- u. Siliciumchlorid, Brom reagiert bei Kirschrotglut. HCl-Gas zers. das Silicid unter B. von Chromchlorür; HF löst es sofort, konz. h. HCl ebenfalls, HNO_3, H_2SO_4 und verd. k. HCl sind ohne Einw. Schm. KNO_3 oder $KClO_3$ greifen das Silicid nicht an, Alkalicarbonat verwandelt es dagegen in Silikat und Chromoxyd, bei Ggw. von Nitrat in ein Gemisch von Alkalisilikat und -chromat. An trockener Luft ist das Silicid beständig, ebenso in der Kälte an feuchter Luft; bei 1100° überzieht es sich mit einer dünnen, schillernden Haut. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1329—31. [2/6.*].) Düsterbehn.

M. Mugdan, *Über das Rosten des Eisens und seine Passivität.* Eisen rostet bekanntlich unter reinem, sauerstofffreiem W. nicht, wohl aber, wenn das W. gewisse Salze enthält. Es erschien möglich, besonders da das Rosten nicht gleichmäſsig die ganze Oberfläche des Eisens ergreift, sondern infektionsartig von einer angegriffenen Stelle aus sich weiter ausbreitet, daſs es durch kurzgeschlossene Lokalelemente zu stande kommt, und daſs die Stromstärke etwa in der Kette Fe | Elektrolyt | $Fe(OH)_3$ von dem Widerstande des Elektrolyten abhängt. Verss. aber ergaben, daſs die Leitfähigkeit der Lsg. in keinem direkten Zusammenhang mit der Geschwindigkeit des Rostens steht, und daſs diese von jedem Elektrolyten in ganz spezifischer Weise beeinfluſst wird. Auffallend ist das Ausbleiben des Rostens in Alkalien und dessen Herbeiführung durch Zusatz von Haloiden. Falsch ist die Ansicht von Ihle, daſs die freie Energie des Rostens in alkal. Lsg. gröſser ist, als in neutraler. Auſser durch Alkalien wird das Rosten verhindert oder verzögert durch Chlorate, Nitrate, Acetate, Oxalate, alkal. reagierende Salze, insbesondere auch durch Cyanide, ferner durch Ferro- und Ferricyanide. Befördert wird es durch Persulfat, durch Haloide, Sulfate und Perchlorat. Messung des Potentials des Eisens in verschiedenen Lsgg. ergab, daſs dieses der Rostgeschwindigkeit entspricht, indem Eisen in Lsgg., in denen es schnell rostet, sich wie ein unedles, in solchen, in denen es geschützt bleibt, ein edles Potential aufweist. Der Unterschied steigt bis 0,6 Volt. Beide Erscheinungen, die Verschiedenheit des Potentials und die Geschwindigkeit des Rostens hängen sonach miteinander und mit der Erscheinung der Passivierung bei Verwendung des Eisens als Anode in verschiedenen Lsgg. zusammen. Die Passivität des Eisens tritt auch bei vielen Fällungsreakk. hervor. So scheidet Eisen aus einer Lsg. von Kupferacetat oder aus Fehling'scher Lsg. kein Kupfer ab; die Kupferausscheidung setzt aber ein, sowie der Lsg. eine gewisse Menge eines Chlorids zugesetzt wird. Die Ausfällung

von Silber aus Silbernitratlsg. wird ebenfalls durch blankes Eisen nicht bewirkt. Wenn man aber ein l. Chlorid zusetzt, so beginnt die Reduktion der Lsg., obwohl doch das Chlor als Chlorsilber größtenteils unl. wird. Auf die zahlreichen interessanten und völlig rätselhaften Einzelheiten im Verhalten des Eisens und anderer passiv werdender Metalle, die in der Arbeit angeführt sind, kann hier nur verwiesen werden. (Z. f. Elektrochemie **9**. 442—55. 28/5. Breslau. Elektrochem. Lab.)
BODLÄNDER.

E. Fedorow, *Über neue unbeständige Modifikationen von Zink- und Nickelsulfat.* Diese neuen Modifikationen erscheinen zunächst beim Auskristallisieren übersättigter wss. Lsgg. der entsprechenden Salze. Sie gehen, je nach den Versuchsbedingungen, mehr oder weniger schnell in das weniger lösliche gewöhnliche Zink- oder Nickelsulfat über. Die Unters. wurde derart vorgenommen, daſs ein Tropfen der Salzlsg. u. Mkr. auf eine Schicht einer Fl. fallen gelassen wurde, welche sich mit der Lsg. nicht mischt (Benzol, Terpentin, Monobromnaphtalin). Nach dem Beginn der Kristallisation wird mit einem Deckgläschen zugedeckt. Die neue Modifikation des Nickelsulfats ist viel beständiger als diejenige des Zinksulfats. Beide sind monoklin, untereinander und mit Eisenvitriol isomorph. (Bull. Acad. St. Pétersb. **18**. 15—19. 11/6. [4/2.].)
LUTZ.

A. Mittasch, *Notiz über die Giftwirkung von Nickelkohlenoxyd.* Unter Bezugnahme auf die Arbeit von E. VAHLEN (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 117; C. **1902**. II. 463) macht Vf. Mitteilungen über die spezifische Giftwirkung des Nickelkohlenoxyds, die er gelegentlich des Arbeitens mit dieser Substanz (vgl. Z. physik. Ch. **40**. 1; C. **1902**. I. 903) an sich selbst beobachtet hat, und die sich im wesentlichen darin äuſserte, daſs der eingeatmete Dampf lebhafte und einige Zeit andauernde Beeinträchtigung der Atmungsfunktionen hervorrief, ohne daſs die eigentlichen Symptome der CO-Vergiftung zu Tage traten. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **49**. 367—68. Leipzig. Physik.-chem. Inst.)
MITTASCH.

P. Curie und **J. Danne**, *Über die Emanation des Radiums und ihren Diffusionskoeffizienten in Luft.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 223. 364; C. **1903**. I. 491. 612.) Wird die vom Ra ausgehende Emanation in einem Glasgefäſs aufgefangen und dieses zugeschmolzen, so nimmt die Intensität der hiervon ausgesandten Strahlung nach der Gleichung $dI/dt = -bI$ ab, wo I die Strahlungsintensität und b ein konstanter Faktor ist. Macht man diesen Vers. mit einem Gefäſs, daſs durch eine Kapillare mit der äuſseren Luft in Verb. steht, so nimmt die Intensität schneller ab; in die obige Gleichung ist statt b ein gröſserer Wert b' zu setzen, und die Differenz $b' - b = a$ ist auf das allmähliche Entweichen der Emanation durch Diffusion zurückzuführen. Der Koeffizient a ist proportional dem Querschnitt der Kapillare und umgekehrt proportional der Länge des Rohres und dem Volumen des Gefäſses. Der hieraus berechnete Diffusionskoeffizient K der Emanation in Luft beträgt nach vielen übereinstimmenden Verss. bei 10° ca. 0,1 c. g. s. Die Emanation verhält sich hiernach völlig wie ein der Luft in geringer Menge beigemischtes Gas; der gefundene K-Wert steht zwischen dem der CO_2 und des Ä.-Dampfes und stimmt mit dem von RUTHERFORD und MISS BROOKS gefundenen Wert 0,08 gut überein. — Verbindet man das die Emanation enthaltende Gefäſs mit einem inaktive Luft enthaltenden Gefäſs, so verteilt sich die Emanation zwischen beiden wie ein Gas. Wird andererseits von zwei durch ein Rohr verbundenen und gleichmäſsig mit Emanation gefüllten Gefäſsen das eine auf 350° erhitzt, so nimmt die Strahlungsintensität des k. Gefäſses ebenso zu wie die Menge eines Gases unter gleichen Bedingungen. Die durch RUTHERFORD beobachtete Kondensation der Emanation wurde durch die Vff. bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1314 bis 1316. [2/6.*].)
MITTASCH.

Korn und **Strauss**, *Strahlung des radioaktiven Bleies.* (Vgl. HOFMANN und WÖLFL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 692; **36**. 1040; C. **1902**. I. 1114; **1903**. I. 1172.) Unterwirft man von zwei gleichen Proben radioaktiven Bleies die eine 10 Minuten in einer Vakuumröhre der Einw. von Kathodenstrahlen, so zeigt dieselbe eine bedeutend stärkere photographische Wirkung, die durch Zwischenschaltung von Al-Blech oder schwarzem Papier nicht beeinträchtigt wird. Bei anderen radioaktiven Stoffen wird ein solcher Einfluſs nicht beobachtet. Ebenso beeinflussen die Kathodenstahlen die Elektroaktivität (die entladende Wirkung) des Bleies nicht merklich. Hieraus wird geschlossen, daſs das radioaktive Blei zwei deutlich verschiedene Strahlungsarten besitzt: 1. eine durch Kathodenstrahlen beeinfluſste leicht durchdringende Strahlung von starker photographischer und geringer elektrischer Wirkung; 2. eine Strahlung von geringer Durchdringungsfähigkeit und bedeutender elektrischer Wirkung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1312—13. [2/6.*]. MITTASCH.

D. M. Lichty, *Die Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodblei in Wasser bei Temperaturen von 0° aufwärts.* Da die Literaturangaben über die Löslichkeit der Bleihalogenide in W. nicht übereinstimmen, hat Vf. neue Löslichkeitsbestst. ausgeführt, deren Resultate in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind:

T.	mg-Moleküle pro 100 ccm Lösung			Gramm pro 100 ccm Lösung		
	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbJ_2	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbJ_2
0°	2,421	1,241	0,096	0,6728	0,4554	0,0442
15°	3,265	1,987	0,133	0,9070	0,7285	0,0613
25°	3,882	2,646	0,165	1,0786	0,9701	0,0762
35°	4,733	3,577	0,224	1,315	1,3124	0,1035
45°	5,579	4,705	0,312	1,5498	1,7259	0,1440
55°	6,486	5,731	0,374	1,8019	2,1024	0,1726
65°	7,490	6,859	0,464	2,0810	2,5161	0,2140
80°	9,150	8,819	0,637	2,5420	3,2350	0,2937
95°	10,926	11,386	0,828	3,0358	4,1767	0,3814
100°	11,52	12,40	0,895	3,208	4,550	0,420

T.	mg-Moleküle pro 100 g Wasser			Gramm pro 100 g Wasser			D^T_0		
	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbJ_2	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbJ_2	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbJ_2
0°	2,421	1,241	0,096	0,6728	0,4554	0,0442	1,006 65	1,004 33	1,000 56
15°	3,272	1,989	0,133	0,9090	0,7305	0,0613	1,006 93	1,005 30	0,999 83
25°	3,903	2,655	0,166	1,0842	0,9744	0,0764	1,007 25	1,006 08	0,997 98
35°	4,767	3,603	0,226	1,3244	1,3220	0,1042	1,006 00	1,005 98	0,995 08
45°	5,644	4,760	0,315	1,5673	1,7457	0,1453	1,004 23	1,005 93	0,991 53
55°	6,573	5,827	0,381	1,8263	2,1376	0,1755	1,002 00	1,004 55	0,987 23
65°	7,651	7,016	0,473	2,1265	2,5736	0,2183	0,999 33	1,002 82	0,982 68
80°	9,439	9,113	0,656	2,6224	3,3430	0,3023	0,994 74	1,000 03	0,974 52
95°	11,394	11,890	0,859	3,1654	4,3613	0,3960	0,989 41	0,999 46	0,967 09
100°	12,01	12,94	0,924	3,342	4,751	0,436	—	—	—

Die Zahlen für 100° sind durch Extrapolation ermittelt. Bei niedrigerer Temperatur ist die Molekularlöslichkeit des Bromids geringer, als die des Chlorids, doch steigt die des ersteren schneller als die des letzteren. Zwischen 80 und 95° (88,5°) liegt der Punkt der gleichen Löslichkeit. Die Löslichkeit des Jodids ist bedeutend geringer, als die der beiden anderen Salze und ist bei 100° noch geringer als die Löslichkeit des Bromids bei 0°. Dem Gewichte nach wird bei 0° ca. um die Hälfte

mehr Chlorid gelöst als Bromid, bei 35° werden praktisch die gleichen Mengen gelöst, u. bei 95° beträgt das Gewicht des gelösten Chlorids ca. $^3/_4$ der Menge des Bromids. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 469—74. Mai. [5/3.] Ann. Arbor. Dep. of General Chemistry. Univ. of Michigan.) ALEXANDER.

Miles S. Sherrill, *Über die Komplexbildung und einige physikochemische Konstanten der Quecksilberhaloide.* Im Anschluſs an die Unterss. von ABEGG, JANDER und IMMERWAHR (Z. f. Elektrochemie **8**. 688; C. **1902**. II. 884) hat der Vf. die Natur der in den Lgg. von Quecksilberhaloiden in Ggw. von Alkalihaloiden vorhandenen Verbb. durch Messung von Löslichkeiten, Verteilungsverhältnissen, Gefrierpunkten und EMK. untersucht. Im letzteren Fall dienten die Methoden von BODLÄNDER (Festschr. Braunschweig **1901**; C. **1901**. I. 1109) zur Feststellung der Formeln der in den Lgg. vorhandenen Verbb. In der folgenden Tabelle sind unter 1. die Löslichkeiten der Merkurihaloide in W. bei 25° mitgeteilt, unter 2. ihre Verteilungskoeffizienten W.: Bzl., unter 3. die Löslichkeiten der Merkurohaloide, unter 4. die Konstanten, die die Beständigkeit der Komplexe HgX_4'' ausdrücken, unter 5. die Dissociationskonstanten der Merkurihaloide:

X =	CN	J	Br	Cl	
1.	0,44	0,00013	0,017	0,263	Mol./Liter
2.	—	0,026	0,89	13,4	
3.	—	$3{,}10^{-13}$	$7{,}10^{-8}$	$1{,}10^{-6}$	
4.	$2{,}5 \cdot 10^{41}$	$1{,}9 \cdot 10^{30}$	$4{,}3 \cdot 10^{21}$	$9{,}10^{15}$	
5.	—	$4{,}10^{-25}$	$6{,}5 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-14}$.	

Bei Ggw. von wenig Merkurihaloid enthalten die Lsgg. hauptsächlich Ionen des Typus HgX_4''. Es scheint nicht, daſs Komplexe mit mehr Halogen beständig sind. Die Lgg., die mit weniger Alkalihaloid als 2 Mol. auf 1 Mol. HgX_2 gebildet wurden, enthalten beim Cyanid die Ionen $Hg(CN)_3'$, beim Jodid Hg_2J_7'', beim Bromid die Ionen Hg_2Br_6'', beim Chlorid Hg_2Cl_6''. Die Löslichkeiten der Merkuro- und Merkurihaloide u. die Dissociationskonstanten der Komplexe stehen in gutem Einklang mit den Forderungen der Theorie von ABEGG u. BODLÄNDER. (Z. physik. Ch. **43**. 705—40. 22/5. Breslau. ABEGG.) BODLÄNDER.

D. Gernez, *Über die Form, welche das Quecksilberjodid stets annimmt, wenn es sich aus einer Lösung abscheidet.* Die vom roten, quadratischen Quecksilberjodid unterhalb des Umwandlungspunktes (126°) ausgehenden Dämpfe liefern, wie Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1234; C. **1900**. I. 245) gefunden hat, beim Kondensieren stets die gelbe, orthorhombische Form, obgleich diese nur oberhalb 126° beständig ist. Das Gleiche ist der Fall, wenn rotes HgJ_2 bei Temperaturen unterhalb 126° in Lsg. gebracht und aus diesen Lsgg. durch Verdampfen oder Abkühlen wieder abgeschieden wird. Die Verss. wurden mit mehr als 60 Lösungsmitteln angestellt, deren Kpp., bezw. FF. unterhalb 126° liegen (KW-stoffe u. deren Halogenderivate, AA., ÄÄ., Ester, Aldehyde, Ketone, SS., Anhydride, Phenole, Amine etc., von festen Lösungsmitteln: Thymol, Choralhydrat u. Naphtalin). Die gelben orthorhombischen Kristalle bildeten sich bei allen Temperaturen (+46, +35, —24, —75° und sogar in fl. Luft). (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1322—24. [6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Kurilow, *Über die Ammoniakate des Silbernitrats.* Der Vf. stellt die Resultate seiner Arbeit in folgender Weise zusammen: Das Monoammoniakat REYCHLER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 990 u. 2420) $AgNO_3 \cdot NH_3$, kann aus wss. oder alkoh. Lsg. nur erhalten werden, wenn $AgNO_3$ und NH_3 in bestimmtem Verhältnis zugegen sind. — Der verändernde Einfluſs, den die geringste Konzentrations-

änderung an $AgNO_3$ oder NH_3 auf die Zus. des Monoammoniakats hat, ferner die Unmöglichkeit eine Substanz von dieser Zus. umzukristallisieren, führt den Vf. zum Schluſs, daſs das Monoammoniakat von REYCHLER ein Kristallgemisch von $AgNO_3 \cdot 2NH_3 + AgNO_3$ ist. — Die Abscheidung dieses Gemisches aus alkoh. Lsgg. durch Ä. ist durch die geringe Löslichkeit der beiden Komponenten in dem Lösungsmittelgemisch bedingt. — Die Löslichkeit von $AgNO_3$ in absol. A. beträgt bei 22,9° 0,1754 Mol. u. bei 23,3° 0,1804 Mol. — Fügt man zur gesättigten Lsg. von $AgNO_3$ 2 Mol. NH_3, so wird die Löslichkeit um 4,6 mal verringert (bei 22,9° lösen sich 0,0383 Mol. Biammoniakat). — Die Löslichkeit des Diammoniakats in A. zwischen 19 und 50° wächst langsam mit der Temperatur. Die Löslichkeitskurve ist fast eine gerade Linie. — Löst man das Diammoniakat in A. bei Ggw. variierender Mengen NH_3 und bei gleicher Temperatur, so steigt die Löslichkeit mit Erhöhung des Ammoniakgehaltes bis zu einem gewissen Punkt, um alsdann wieder zu fallen. — Wss. und alkoh., mit Ammoniak gesättigte Lsgg. von Silbernitrat scheiden zwischen —14 u. +40° nur das Diammoniakat aus. Eine B. von Ammoniakaten anderer Zus. konnte nicht konstatiert werden. (Bull. Acad. St. Pétersb. **17**. 149 bis 160. 11/6. 1903. [22/10. 1902.] Jekaterinoslaw. Lab. d. höheren Bergschule.) LUTZ.

Otto Mayer, *Über Chromate mehrwertiger Metalle.* Als Ergänzung der Verss. von AUTENRIETH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2057; C. **1902**. II. 98) teilt Vf. noch folgendes mit: Vermischt man eine sd. Lsg. von 0,6 g Chromsäure in 100 ccm W. mit dem gleichen Volumen h. 1%ig. $AgNO_3$-Lsg., so kristallisiert beim Erkalten *Silberdichromat*, $Ag_2Cr_2O_7$, in vollkommen spaltbaren Blättchen aus, die im reflektierten Licht schwarz, im durchfallenden Licht, sowie beim Verreiben rot erscheinen. Das gleiche jodähnliche Dichromat bildet sich auch, wenn nur die Hälfte der obigen Wassermenge angewendet wird. Fügt man 10 ccm Eg. hinzu, so entsteht ein rubinrotes Dichromat. — Als bei Verss., das Ag in ein der bekannten K-Verb. entsprechendes Trichromat überzuführen, eine HNO_3-haltige $AgNO_3$-Lsg. zu sd. wss. CrO_3 hinzugefügt wurde, schied sich das Dichromat in amethystfarbigen (u. Mkr. leuchtend roten), stark glänzenden Blättchen aus, die beim Erhitzen im H-Strom ein jodähnliches Aussehen annahmen. — Durch Fällen von $K_2Cr_2O_7$-Lsg. mit der äquivalenten Menge wss. $AgNO_3$-Lsg. fiel $Ag_2Cr_2O_7$ als braunschwarzes Kristallpulver (l. in 12000 Tln. W. von 15°) nieder, das sich bei mehrstündigem Kochen mit dem 20-fachen Gewicht HNO_3 glänzend schwarz färbte, jedoch nicht in ein Trichromat überging. — Zur *quantitativen Trennung des Silbers vom Chrom* l. man das Chromat in stark verd. NH_3, beseitigt den Überschuſs des letzteren durch Kochen u. fällt das Ag als Chlorid. Nach dem Digerieren des Nd. mit sehr verd. HCl verdampft man die vereinigten Filtrate unter Zusatz von HCl + A., glüht u. wägt als Cr_2O_3. Geringe Mengen NH_4Cl beeinträchtigen die völlige Abscheidung des Ag nicht, da AgCl in gesättigten Alkalichloridlsgg. fast eben so wenig l. ist, wie in konz. HCl. — *Bariumdichromat*, $BaCr_2O_7$, fällt aus h. konz. Lsgg. von CrO_3 und $BaCl_2$ in $K_2Cr_2O_7$-ähnlichen Kristallen aus; da es schon von k. W. in $BaCrO_4 + CrO_3$ gespalten wird, muſs man zum Auswaschen des Nd. Eg. verwenden. — Kocht man frisch gefälltes $BaCrO_4$ mit CrO_3 + mäſsig konz. HNO_3, so gewinnt man aus dem Filtrat das $BaCr_2O_7$ in braunroten, monoklinen, in W. swl. Prismen; aus der Lsg. dieses Salzes in h. konz. H_2SO_4 läſst sich durch W. alles Ba als $BaSO_4$ fällen. — Die Darst. kristallisierter *Chromate des Bleis* ist durch die geringe Löslichkeit des Dichromats und seine Neigung, in $PbCrO_4 + CrO_3$ zu zerfallen, erschwert. Beim Eintragen von $PbCl_2$ in sd. CrO_3-Lsg. fällt ein äquimolekulares Gemenge von $PbCrO_4$ und $PbCr_2O_7$ als Haufwerk braunroter, prismatischer Nädelchen aus, während Pb-Acetat in salpetersaurer Lsg. monokline Nädelchen von $PbCrO_4$, gemischt mit wenig $PbCr_2O_7$, liefert. Die D. dieser Bleichromate beträgt

2,04—3,93, während der natürliche Krokoit die D. 5,9—6,1 besitzt. — Reines *Bleidichromat* erhält man als rotbraunes Kristallmehl bei mehrstündigem Kochen von Pb-Acetat mit CrO_3 + HNO_3 der D. 1,4. — Zur Analyse erhitzt man das Salz mit konz. H_2SO_4, bis ein weifser Nd. entsteht, fällt das $PbSO_4$ mit W. und A., wäscht es mit 50%ig. A., dampft das Filtrat ein und verglüht das Cr-Sulfat zu Cr_2O_3. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1740—43. 20/6. [14/6.] Freiburg i. B. Medizin Abt. d. Univ.-Lab.) STELZNER.

Otto Ruff und **Richard Ipsen**, *Über des Titantetrafluorid*. Titansäure l. sich in wss. KF leicht unter B. der in Form ihrer Salze schon lange bekannten, der Kieselfluorwasserstoffsäure analogen Verb. H_2TiF_6. Während aber das der S. H_2SiF_6 zu Grunde liegende SiF_4 aus der S. durch Erhitzen oder Einw. konz. H_2SO_4 leicht zu gewinnen ist, sind die Salze der *Titanfluorwasserstoffsäure* weit beständiger. Unter Ausschluſs von Feuchtigkeit schmelzen sie unzers., und beim Abrauchen mit konz. H_2SO_4 entwickeln sie keine Spur TiF_4. — Die Angabe von UNVERDORBEN, daſs beim Destillieren von Titansäure mit CaF_2 + H_2SO_4 Titantetrafluorid in gelben Tropfen übergeht, ist unrichtig; als die Rk. in einer Platinretorte wiederholt wurde, enthielt das Destillat HF u. H_2SO_4, dagegen keine Spur Titan. — Das *Titantetrafluorid* ist jedoch durch Einw. von Fluor oder HF auf Titan und (am leichtesten) aus $TiCl_4$ + HF erhältlich. — Hierbei ist Feuchtigkeit sorgfältig fern zu halten, da sich sonst Oxyfluoride oder selbst Titansäure bilden; ferner sind Glasgefäſse unbrauchbar, da diese bei höherer Temperatur und in Ggw. von Feuchtigkeit von TiF_4 angegriffen werden. — Das erforderliche *Fluor* stellten die Vff. nach MOISSAN dar; an Stelle des Chlormethyls verwendeten sie jedoch eine $CaCl_2$-Kältemischung und zur Kondensation mitgerissenen HF diente ihnen ein geeignetes Kupfergefäſs, dessen unterer Teil mit fl. Luft gekühlt wurde. — Die *wasserfreie Flufssäure* bereiteten sie aus Kaliumfluoridfluorwasserstoff, den sie im Vakuum bei 160° über geschm. NaOH entwässerten. Die S. wurde in einem Kupferballon gesammelt u. lieſs sich aus diesem durch Erwärmen auf 20—25° in konstantem Gasstrom wieder herausdestillieren. — Das Fluor wirkt auf schwach erwärmtes, gepulvertes Titan unter Feuererscheinung ein; das sich bildende weiſse Sublimat von TiF_4 ist jedoch durch Titanpartikelchen verunreinigt. — Leitet man völlig wasserfreien HF über in einem Platinrohr auf Rotglut erhitztes Titan, so setzt sich an den gekühlten Stellen des Rohres, während H entweicht, das TiF_4 als durchscheinendes Sublimat an. — Zur Analyse wird die M. mit W. herausgel. und mit NH_3 wiederholt auf ein kleines Volumen eingedampft. Die Titansäure scheidet sich dann quantitativ ab, und im Filtrat läſst sich das Fluor in bekannter Weise bestimmen. — Zur *Darst. von TiF_4* erhitzt man in einem Fingertiegel aus Platin, der durch einen Bleistopfen mit Röhren zum Zu- und Ableiten von Gas verschlossen ist, $TiCl_4$ in völlig wasserfreiem HF-Gas auf 100—120°, bis kein HCl mehr entweicht. Als Zwischenprod. tritt hierbei ein citronengelber, Cl und F enthaltender Körper auf, welcher auch bei längerem Kochen von AgF mit $TiCl_4$ entsteht, aber keine konstante Zus. besitzt. — Während die Fluoride der Elemente mit ausgesprochen metalloidem Charakter stets niedriger schm. u. sd. als die entsprechenden Chloride, ist bei den Fluoriden der eigentlichen Metalle das Umgekehrte der Fall. Nun schm. $TiCl_4$ bei 136° und $TiBr_4$ bei 230°, während TiF_4 erst oberhalb 400° schm. und sublimiert. Da das Titan in seinen Chlor-, Brom- und Sauerstoffderivaten sich völlig wie das metalloide Si verhält, hätte das Fluorid ein Gas oder eine leicht sd. Fl. sein sollen; in dem festen u. schwer schmelzbaren TiF_4 zeigt das Titan jedoch metallischen Charakter.

Das Titantetrafluorid ist sehr hygroskopisch und l. sich in W. zu einer klaren Fl., aus welcher beim Eindunsten das Hydrat $TiF_4 \cdot 2H_2O$ hinterbleibt; bei wieder-

holtem Eindampfen wird ein Teil des F durch OH ersetzt. — Mit wasserfreiem A. entsteht die Verb. $TiF_4 \cdot C_2H_6O$ als dicke, nicht völlig kristallinisch erstarrende M. — In Ä. ist TiF_4 fast unl. — H, O, N, CO_2, CO und HCl sind, wenn völlig trocken, ohne Einw.; mit H_2S bilden sich bei dunkler Rotglut braunes, sehr schwer flüchtiges TiS_2 und HF. — Von trocknem NH_3 werden in der Kälte 4, bei 120° nur 2 Mol. aufgenommen; die *Verb.* $TiF_4 \cdot 2NH_3$ ist unzers. sublimierbar und l. sich in W. zu einer klaren Fl., die sich beim Kochen unter Abscheidung von Titansäure partiell zers. — In *Pyridin* ist das TiF_4 unzers. l.; beigemengte Oxyfluoride bleiben hierbei ungel. — Wird die Lsg. aufgekocht und das Filtrat eingeengt oder mit Ä. vermischt, so kristallisiert die weiſse Doppelverb. $TiF_4 \cdot C_5H_5N$ aus, die sich beim Erhitzen und an feuchter Luft unter Abgabe von Pyridin zers.; ll. in W., A., Eg., verd. SS.; zwl. in Pyridin; unl. in Ä., Aceton. — Wasserfreie HF l. nur wenig TiF_4; eine beständige Titanfluorwasserstoffsäure entsteht hierbei nicht, da die HF schon bei 25° völlig abgegeben wird. — In 100%ig. H_2SO_4 ist TiF_4 zll.; beim Abrauchen der S. hinterbleibt TiO_2. — Na und Mg reduzieren das TiF_4 zu Titan, Calciumfeile wirkt weniger intensiv; Fe, Al und Bor reduzieren bei Rotglut bis zu Ti, Cu und Si nur bis zum Titanhexafluorid. — Schwefel greift auch in Dampfform nur wenig an; ganz ohne Wirkung sind CS_2, CCl_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$, SO_2Cl_2, $SOCl_2$, S_2Cl_2, $AsCl_3$, SO_3, CrO_3, PCl_3 und PCl_5. Mit $POCl_3$ setzt sich das TiF_4 jedoch schon bei 30° lebhaft unter B. von fl. $TiCl_4$ und gasförmigem *Phosphoroxyfluorid*, POF_3, um. — Als die Prodd. im H-Strom übergetrieben wurden, lieſsen sich in der vorgelegten NaOH H_3PO_4, HCl, HF und H_2SiF_6 nachweisen. — *Titantetrachlorid* vereinigt sich mit überschüssigem $POCl_3$ zu der *Verb.* $TiCl_4 \cdot 2POCl_3$, die beim Abdestillieren des Oxychloridrestes im Vakuum als gelbe kristallin. M. vom F. 107° u. Kp. 138° hinterbleibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1777—83. 20/6. [9/3.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

O. Boudouard, *Die Kupfermagnesiumlegierungen.* Die 3 Maxima der Schmelzpunktskurve der Cu-Mg-Legierungen (550, 585 u. 915) hatten bereits die Existenz von 3 Verbb., Cu_2Mg, CuMg, $CuMg_2$, voraussehen lassen (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 794; C. **1902**. II. 1497). Die mkr. Metallographie und die chemische Analyse der Metallkörner bestätigten die Existenz dieser 3 Verbb. Zur Isolierung der Verb. $CuMg_2$ wird die aus gleichen Teilen Cu u. Mg bestehende Legierung in der Kälte mit 5‰ig. HCl, zur Isolierung der Verb. CuMg, bezw. Cu_2Mg die Legierung aus 70 Teilen Cu u. 30 Teilen Mg, bezw. 80 Teilen Cu u. 20 Teilen Mg in der Kälte mit 1‰ig. HCl einige Wochen lang behandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1327—29. [2/6.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Alvin S. Wheeler, *Bromierung des Heptans.* VENABLE (Amer. Chem. J. **10**. 237) hat durch Einw. der theoretischen Menge Br auf n. Heptan aus Pinus Sabiniana sekundäres Heptylbromid in einer Ausbeute von 30% erhalten. Vf. versuchte, die Ausbeute zu erhöhen durch Bromierung mit der theoretischen Menge Br unter Druck, jedoch mit negativem Erfolge. Durch Anwendung von überschüssigem Br kann die Ausbeute an sekundärem Heptylbromid etwas gesteigert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 532—34. Mai. Chapel Hil. Univ. of North Carolina.) ALEX.

Julius Schmidt, *Zur Formel des Trimethyläthylennitrosits, -nitrosats und -nitrosochlorids.* Im Gegensatz zu HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4120; C. **1903**. I. 278) betrachtet Vf., wie bekannt, die in der Überschrift genannten Körper nicht als Molekularverbb., sondern als wirkliche Nitrosoderivate, bei welchen die

Haftenergie der NO-Gruppe allerdings so gering ist, daſs man selbst bei sehr vorsichtiger Reduktion nur Spuren von Aminbasen und im wesentlichen Ammoniak erhält. Die genannten Trimethyläthylenabkömmlinge verhalten sich demnach ganz analog wie die BAMBERGER'schen Nitrosoaldehydrazone, $R \cdot C(NO) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 59. 348; C. **1903**. I. 452. 574), welche schon von sd. Ä. unter Abspaltung der Nitrosogruppe als Stickoxyd zers. werden. — Verss., die Nitrosogruppe nach SACHS mittels Benzylcyanid oder dessen p-Nitroderivat nachzuweisen (B. von Azomethinen), verliefen resultatlos. — Mit der vom Vf. verteidigten Formel, nach welcher die beim Trimethyläthylennitrosit, -nitrosat u. -nitrosochlorid beobachtete Isomerie auf Wanderung eines labilen H-Atoms: $>C<\frac{H}{NO} \longrightarrow >C : N \cdot OH$ zurückzuführen ist, steht die Beobachtung im Einklang, daſs diese Isomerie verschwindet, sobald jenes H-Atom durch Halogen oder Alkyl ersetzt ist (vgl. das nachstehende Ref.). Auch das Tetramethyläthylennitrosochlorid (THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 454) und -dinitrür (vgl. das zweitfolgende Ref.) existieren nur in einer Form. — Ferner zeigen die in Rede stehenden Trimethyläthylenderivate gegen Ameisensäure das gleiche Verhalten wie nach BAMBERGER und SELIGMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 700; C. **1903**. I. 817) gewisse unzweifelhafte Nitrosoverbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1765—68. 20/6. [11/5.] Stuttgart. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Julius Schmidt und **Percy C. Austin**, *Über das Monobromtrimethyläthylennitrosat (2-Methyl-3-brom-3-nitrobutanol-[2]-nitrat)*. Läſst man 154 g Brom allmählich zu 100 ccm stark gekühltem Trimethyläthylen zutropfen, so bildet sich, unter geringer Entw. von HBr, eine schwach rotbraune Fl., die man mit einer Lsg. von 54 g Ätzkali in 500 ccm 96%ig. A. versetzt. Das Filtrat vom KBr wird mit 1500 ccm W. vermischt, das ausgeschiedene Öl mit Na-Sulfat getrocknet und fraktioniert. Das bei 110—130° übergehende schwere Öl besteht im wesentlichen aus *Monobromtrimethyläthylen*, $(CH_3)_2C : CBr \cdot CH_3$ (WALLACH, LIEBIG's Ann. **241**. 312), enthält aber auch höher bromierte Prodd. Beim Einleiten der nicht getrockneten Gase aus As_2O_3 + HNO_3 (D. 1,45) färbt es sich blau und scheidet nach mehrstündigem Stehen in der Kältemischung 5—7 g eines ultramarinblauen Kristallbreies ab. Von beigemischten bromreicheren Körpern kann man das so gewonnene *Monobromtrimethyläthylennitrosat*, $(CH_3)_2C(O \cdot NO_2) \cdot CBr(NO) \cdot CH_3$, durch 4—6-maliges Umkristallisieren aus Lg. (Kp. 70—80°) befreien, die Ausbeute sinkt hierbei aber auf 2—3 g. — Die gleiche Verb. nach der Methode von PILOTY durch Bromieren von Trimethyläthylennitrosat, bezw. -isonitrosat zu bereiten, gelang nicht, da das Halogen das Material völlig zers. — Hellblaue, gefiederte Nadeln aus Lg., die flüchtig sind und stechend riechen; ll., auſser in Lg., mit intensiv blauer Farbe; zers. sich oberhalb 140° unter Oxydation zur Nitroverb. (vgl. weiter unten); beim Erwärmen mit Phenol + konz. H_2SO_4 entsteht eine blaue, nach Zusatz von W. rote Fl., die beim Übersättigen mit Alkali blaugrün wird. — Analog wie das Trimethyläthylennitrosit, -nitrosat und -nitrosochlorid läſst sich, wie inzwischen festgestellt wurde, auch das *Trimethyläthylennitrosobromid*, $(CH_3)_2CBr \cdot CH(NO) \cdot CH_3$, durch Erwärmen für sich oder in Lg., sowie durch Behandeln mit Na-Äthylat zum *Oxim*, $(CH_3)_2CBr \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ (Prismen; F. 78°), isomerisieren; beim Monobromtrimethyläthylennitrosat blieben alle derartigen Verss. jedoch erfolglos. — Von KOH wurde der Rest $\cdot O \cdot NO_2$ als K-Nitrat abgespalten; mit Zinkstaub + h. Eg. bildete sich NH_3 neben Spuren einer organischen Base. — Zur Umwandlung in *Bromnitroäthylisopropylnitrat (2-Methyl-3-brom-3-nitrobutanol-[2]-nitrat)*, $(CH_3)_2C(O \cdot NO_2) \cdot CBr(NO_2) \cdot CH_3$, kann man die Nitrosoverb. 20 Min. auf 145° erwärmen oder die sd. Acetonlsg. mit $KMnO_4$ oxydieren, bezw. die h. alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat vermischen (konz. Kali zers.

unter B. von KBr, KNO_3 und einer gelblichweifsen, zähen M., die nicht gereinigt werden kann). — Die sich in ersterem Falle vollziehende Autoxydation entspricht dem Zerfall des $KClO_3$ in $KClO_4$, KCl und Sauerstoff und ist völlig analog dem beim Aufbewahren eintretenden Übergang des Nitrosobuttersäurenitrils in die zugehörige Nitroverb. (PILOTY, SCHWERIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1865; C. **1901**. II. 203). — Das Bromnitroäthylisopropylnitrat kristallisiert aus A. in Prismen, die bei 226° unter Entw. nitroser Gase schm. und in A., Ä., Eg. zll. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1768—74. 20/6. [11/5.] Stuttgart. Techn. Hochschule u. Lab. von Dr. HUNDESHAGEN u. Dr. PHILIP.) STELZNER.

J. Schmidt, *Über die Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Tetramethyläthylen.* Dieser KW-stoff verhielt sich gegen Stickstoffoxyde völlig anders als das Trimethyläthylen; leitet man in die stark gekühlte äther. Lsg. die sich aus $As_2O_3 + HNO_3$, bezw. beim Erhitzen von Bleinitrat entwickelnden Gase, so bildet sich weder ein Nitrosit, noch ein Nitrosat, sondern es fallen kleine Mengen einer *Verb.* $C_6H_{12}O_4N_2$ aus, welche das *symm. Dinitrotetramethyläthan*, $(CH_3)_2(NO_2)C \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$, sein dürfte. Perlmutterglänzende Blättchen aus A.; F. 213—214° unter Gasentw.; spaltet beim Erwärmen mit verd. KOH kein KNO_2 ab und liefert mit Zinkstaub + Eg. kein NH_3. — Die vorsichtig eingedunstete äther. Lsg. hinterläfst als Hauptprod. der Rk. das *Tetramethyläthylendinitrit*, $(CH_3)_2(NO \cdot O)C \cdot C(O \cdot NO)(CH_3)_2$. Nadeln aus Lg., die, rasch erhitzt, bei ca. 160° unter Gasentw. schm.; sll. in Bzl., Aceton, Essigester, etwas schwerer in Ä. und AA.; wl. in k. Lg.; alle Lsgg. sind auch bei höherer Temperatur farblos; die beim Erhitzen mit Phenol + konz. H_2SO_4 entstehende violette Lsg. wird auf Zusatz von W. rot und beim Alkalisieren blaugrün; schon beim Erhitzen mit W., völlig glatt beim Erwärmen mit n. Kali, wird salpetrige S. abgespalten; bei der Reduktion mit Zinkstaub u. h. Eg. wird sämtlicher Stickstoff als NH_3 herausgel. — Hydrat, $C_6H_{12}O_4N_2 + H_2O$. An der Luft verwitternde Nadeln aus verd. A., die bei 90° sintern, bei 115—116° schm. und sich bei weiterem Erhitzen zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1775—77. 20/6. [11/5.] Stuttgart. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

P. Lemoult, *Über das Dibromacetylen, CBr : CBr.* Vf. gelangte zu dem *Dibromacetylen*, CBr : CBr, auf dem Umwege über das *Tribromäthylen*, das er durch Einw. von 1 Mol. trocknen Na-Äthylats auf eine äth. Lsg. von s. Tetrabromäthan in einer Ausbeute von 80—90% erhielt. Diesem Tribromäthylen, $CHBr : CBr_2$, entzog er darauf durch alkoh. Kalilauge ein weiteres Mol. HBr. Zu diesem Zweck versetzt man eine Lsg. von 53 g Tribromäthylen in 95%ig. A. mit einem geringen Überschufs von titrierter alkoh. Kalilauge, wobei sich die Fl. trübt, erhitzt und dicke weifse Dämpfe ausstöfst, und stellt sie 2 Stunden bei Seite. Sodann verbindet man den Kolben mit einem absteigenden Kühler und diesen mit einer grofsen, mit ausgekochtem W. gefüllten Vorlage und erhitzt die M. in einem N-Strom auf dem Wasserbade, wobei das Acetylendibromid als farbloses, schweres, in W. unl. Öl überdestilliert. Ein Teil des Dibromids wird durch den N-Strom mit fortgeführt und entzündet sich beim Austritt in die Luft unter Verbreitung weifser Dämpfe. Ausbeute 15—25 g (Theorie: 36,8 g). Das Acetylendibromid besitzt annähernd die D. 2 und den Kp. 80° (unter W. bestimmt), dest. selbst im Vakuum nicht unzers. und ist in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel l.; es ist sehr unbeständig, entzündet sich an der Luft von selbst (s. o.) und zers. sich in der Hitze unter Explosion und Abscheidung von Kohle. Mit Brom verbindet es sich zu Tetrabromäthylen, C_2Br_4, F. 55—56°, mit Jod zu $C_2Br_2J_2$, F. 95—96°, mit feuchtem O reagiert es unter B. von HBr, Oxalsäure und einer noch nicht näher untersuchten, stark reizenden, bromhaltigen Fl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1333—35. [2/6*].)

DÜSTERBEHN.

Heinrich Frerichs, *Über die Einwirkung von Selencyankalium auf Verbindungen der Chloressigsäure.* In analoger Weise wie Beckurts und G. Frerichs die Einw. von Rhodankalium auf die Verbb. der Chloressigsäure studiert haben (Arch. der Pharm. **238**. 317. 615; C. **1902**. II. 182. 1270), hat Vf. das Verhalten des Selencyankaliums diesen Verbb. gegenüber untersucht. — Die alkoh. Lsgg. des *Selencyankaliums* (Muthmann u. Schröder, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1765; C. **1900**. II. 181) müssen stets durch einige Tropfen HCl von einer geringen, aber störenden Beimengung von K_2CO_3 befreit werden. — Auf Chloracetylharnstoff reagiert Selencyankalium in alkoh. Lsg. unter B. von *Selencyanacetharnstoff*, $C_4H_5O_2N_3Se$, gelbliche Blättchen aus Eg., F. 178—179° unter Zers., swl. in den üblichen Lösungsmitteln, leichter in h. Eg. Geht beim Kochen mit W., ferner durch Einw. von 10%ig. wss. NH_3 in der Kälte oder beim Erhitzen über den F. (zweckmäßig in Ggw. eines Lösungsmittels, wie z. B. Anilin) unter Abspaltung von Dicyan in *Diselenglykolylharnstoff*, $C_6H_{10}O_4N_4Se_2 = NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, gelbliche Kristallm., F. 221°, fast unl. in A., Ä. und k. Eg., über, liefert dagegen bei der Einw. von wss. NH_3 in der Siedehitze Hydantoin, Selencyanammonium und Diselenglykolylharnstoff. Die Selencyangruppe läßt sich, wie das Chlor des Chloracetylharnstoffs, auch gegen die Phenylsulfo- und Rhodangruppe — B. von Phenylsulfonacetylharnstoff, bezw. Thiohydantoin — austauschen. Der aus Chloracetylmethylharnstoff und KCNSe entstehende *Selencyanacetmethylharnstoff*, $C_5H_7O_2N_3Se$, gelbliche Nadeln, F. 148—149° unter Zers., ll. in h. A. und Eg., weniger in Ä., liefert beim Erhitzen mit W. oder Anilin unter Entw. von Methylcarbonimid *Diselenglykolylmethylharnstoff*, $C_8H_{14}O_4N_4Se_2$, mkr. Nadeln, F. 183—184°, wl. in A., leichter l. in Eg., fast unl. in Ä. — Der aus KCNSe und Chloracetylphenylharnstoff entstehende *Selencyanacetphenylharnstoff*, $C_{10}H_9O_2N_3Se$, fast farblose Nadeln, F. 147 bis 148°, l. in A. und Eg., wl. in Ä., geht beim Kochen mit W. in s. Diphenylharnstoff, Diselenglykolylphenylharnstoff (nicht völlig rein) und *Selenhydantoin*, $C_3H_4ON_2Se = NH:\overline{C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se}$, gelbliche Nadeln aus W., F. 190° unter Zers., über. — Es reagiert also nur der Chloracetylphenylharnstoff mit dem KCNSe in gleicher Weise wie mit dem KCNS.

α-Selencyanpropionylharnstoff, $C_5H_7O_2N_3Se$, farblose Nadeln, F. 136°, l. in A. und Eg., weniger in Ä., ll. in h. W. und h. A., entsteht aus KCNSe und *α-Brompropionylharnstoff*, $C_4H_7O_2N_2Br = NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$, Nadeln, F. 162°, fast unl. in k. W., ll. in h. W., A. und Eg., wl. in Ä. Beständig gegen sd. W.; liefert beim Kochen mit alkoh. NH_3 unter Abspaltung von Cyansäure *α-Methylselenhydantoin*, $C_4H_6ON_2Se = NH:\overline{C\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot Se}$, fast farblose Nadeln, F. 179°, reagiert also gegen NH_3 anders wie der Selencyanacetharnstoff. — Auf Chloracetamid reagiert das KCNSe unter B. von *Selencyanacetamid*, $C_3H_4ON_2Se$, farblose, prismatische Kristalle, F. 123—124°, ll. in h. W. und h. A., fast unl. in Ä. Die Darst. von Diselenglykolsäureamid und Selenhydantoin gelang nicht. — Chloracetyläthylurethan liefert bei der Einw. von KCNSe öliges *Selencyanacetäthylurethan*, $C_6H_8O_3N_2Se$.

Aus Chloracetanilid und KCNSe entsteht *Selencyanacetanilid*, $C_9H_8ON_2Se$, farblose Blättchen, F. 129°, ll. in A., Ä. und Eg. Eine Umlagerung in das isomere Phenylselenhydantoin gelang nicht. Rauchende HCl verwandelt das Selencyanacetanilid in *Carbaminselenglykolsäureanilid*, $C_9H_{10}O_2N_2Se = C_6H_5NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SeCONH_2$, Blättchen, F. 118—119° (nicht völlig rein), das beim Umkristallisieren aus A. unter Abspaltung von Cyansäure in Selenglykolsäureanilid übergeht, welch letzteres sehr unbeständig ist und durch den Luftsauerstoff sogleich zu *Diselenglykolsäureanilid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2Se_2 = C_6H_5NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHC_6H_5$, farblose Nadeln, F. 158°, oxydiert wird. Durch Kochen mit wss. NH_3 oder Erhitzen über den F. in Ggw.

von Anilin liefert das Selencyanacetanilid unter Entw. von Dicyan ebenfalls Diselenglykolsäureanilid. — *Selencyanacet-o-toluidid*, $C_{10}H_{10}ON_2Se$, aus Chloracet-o-toluidid und KCNSe, fast farblose Nadeln, F. 126°, ll. in A. und Eg., weniger in Ä. — *Diselenglykolsäure-o-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2$, farblose Nadeln, F. 174—175°, wl. in k. A., Eg. und Ä., ll. in h. A. — *Selencyanacet-m-toluidid*, farblose Nadeln, F. 136°, l. in A., Eg., Ä., ll. in h. A. — *Diselenglykolsäure-m-toluidid*, etwas gelbliche, verfilzte Nadeln, F. 158°, l. in A., weniger in Eg. und Ä. — *Selencyanacet-p-toluidid*, Nadeln, F. 160°, ll. in h. A., l. in Eg. und Ä. — *Diselenglykolsäure-p-toluidid*, farblose Nadeln, F. 174°, l. in A., Ä., Eg. — *Selencyanacet-m-a.-xylidid*, $C_{10}H_{12}ON_2Se$, farblose Nadeln, F. 148°, ll. in Eg. und h. A., l. in Ä. — *Diselenglykolsäure-m-a.-xylidid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2Se_2$, weifses Pulver, F. 184°, wl. in A., Eg., Ä., leichter in h. A. — *Selencyanacet-p-xylidid*, Nadeln, F. 144—146°. — *Diselenglykolsäure-p-xylidid*, schwach gelbliches Pulver, F. 180—181°. — *Selencyanacet-m-chloranilid*, $C_9H_7ON_2ClSe$, Nadeln, F. 117—118°, ll. in A., Ä., Eg. — *Diselenglykolsäure-m-chloranilid*, $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2Se_2$, Nadeln, F. 183°, ll. in h. A., wl. in k. A., Eg und Ä. — *Selencyanacet-p-chloranilid*, Nadeln, F. 178° unter Zers., l. in A. und Eg., wl. in Ä. — *Chloracet-m-bromanilid*, $C_8H_7ONClBr$, aus m-Bromanilin und Chloracetylchlorid in Ggw. von Bzl., Nadeln aus A., F. 114°, ll. in A. — *Chloracet-p-bromanilid*, farblose Nadeln, F. 179°, swl. in k., leichter in h. A. — *Selencyanacet-m-bromanilid*, $C_9H_7ON_2BrSe$, farblose Nadeln, F. 105°, ll. in A. und Eg., weniger in Ä. — *Diselenglykolsäure-m-bromanilid*, $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2Se_2$, farblose Nadeln, F. 198°, wl. in A., Eg. und Ä., ll. in h. A. — *Selencyanacet-p-bromanilid*, fast farblose Nadeln, F. 188° unter Zers., swl. in A. und Eg., leichter in Ä. und h. A. — *Selencyanacet-o-anisidid*, $C_{10}H_{10}O_2N_2Se$, fast farblose Nadeln, F. 110°, ll. in A. und Eg., weniger in Ä. — *Diselenglykolsäure-o-anisidid*, $C_{18}H_{20}O_4N_2Se_2$, etwas gelbliche Nadeln, F. 124°, l. in A. und Ä., leichter in Eg. und h. A. — *Selencyanacet-p-anisidid*, farblose Blättchen, F. 131°, ll. in A. und Eg., weniger in Ä. — *Diselenglykolsäure-p-anisidid*, gelbliche Blättchen, F. 172°, l. in A., Eg., Ä., leichter in h. A. — *Selencyanacetmethylanilid*, $C_{10}H_{10}ON_2Se$, derbe, farblose Blättchen, F. 78°, ll. in A. und Eg., weniger in Ä. — *Carbaminselenglykolsäuremethylanilid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2Se$, Blättchen, F. 123° unter Zers., l. in A.; die alkoh. Lsg. entw. beim Erwärmen Cyansäure (s. o.) unter B. von *Diselenglykolsäuremethylanilid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 94 bis 95°, ll. in A. und Eg., weniger in Ä. — *Chloracetbenzylanilid*, $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_5N(CH_2C_6H_5)\cdot COCH_2Cl$, aus Benzylanilin und Chloracetylchlorid in Ggw. von Bzl., farblose Blättchen aus A., F. 80—81°. — *Selencyanacetbenzylanilid*, $C_{16}H_{14}ON_2Se$, farblose Blättchen, F. 70°, ll. in A., Eg. und Ä. — *Carbaminselenglykolsäurebenzylanilid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2Se$, farblose Nadeln, F. 140—141° unter Zers., geht beim Erhitzen der alkoh. Lsg. unter Gasentw. in *Diselenglykolsäurebenzylanilid*, $C_{30}H_{28}O_2N_2Se_2$, schwach gelbliche Nadeln, F. 81°, l. in A. und Ä., leichter in Eg. — *Chloracetdiphenylamid*, $C_{14}H_{12}NOCl = (C_6H_5)_2N\cdot COCH_2Cl$, aus Diphenylamin und Chloracetylchlorid in Ggw. von Bzl., schwach blau gefärbte, derbe Kristalle aus A., F. 118°. — *Selencyanacetdiphenylamid*, $C_{15}H_{12}ON_2Se$, fast farblose, nadelförmige Blättchen, F. 103°, lösl. in A., Eg. und Ä., leicht lösl. in heifsem A. — *Diselenglykolsäurediphenylamid*, $C_{28}H_{24}O_2N_2Se_2$, gelbliche Nadeln, F. 123—124°, l. in A., Eg., Ä., ll. in heifsem A.

Während sich von den Verbb. der Rhodanessigsäure einige von der n. Rhodanessigsäure, andere von der Isorhodanessigsäure ableiten, konnte bei den Selenverbb. ein analoger Unterschied nicht festgestellt werden. Auch liefs sich nicht entscheiden, ob alle Verbb. der Isoselencyanessigsäure oder der n. Selencyanessigsäure angehören, weshalb die Selenverbb. vorläufig nur schlechtweg als Verbb. der Selencyanessigsäure bezeichnet werden. (Arch. der Pharm. **241**. 177—222. 27/5. Braunschweig. Pharm.-chem. Inst. der techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Einwirkung von Acetylen auf Cäsium- und Rubidiumammonium. Darstellung und Eigenschaften der Acetylenverbindungen $C_2Cs_2 \cdot C_2H_2$ — $C_2Rb_2 \cdot C_2H_2$ und der Carbide des Cäsiums und Rubidiums.* Beim Einleiten von Acetylen in die Lagg. des Cäsium- und Rubidiumammoniums in fl. NH_3 entstehen, wie dies Vf. bereits früher beim Na-, K-, Li- und Ca-Ammonium ausführlich beschrieben hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 911; C. **99**. I. 174), die Acetylenverbb. der betreffenden Metallcarbide: $3C_2H_2 + 2NH_2Cs = C_2Cs_2 \cdot C_2H_2 + 2NH_3 + C_2H_4$. — *Acetylenverb. des Cäsiumcarbids*, $C_2Cs_2 \cdot C_2H_2$, perlmutterglänzende, durchscheinende Kristallmasse, F. gegen 300° ohne Zers., l. in fl. NH_3, sinkt in Bzl. und CCl_4 unter. Fängt bei gewöhnlicher Temperatur in Fluor, Chlor, HCl-Gas u. SO_2 Feuer, reagiert mit Br, Joddampf, schwach erhitztem P und As, desgl. mit amorphem Si bei 400° und mit CO_2 bei 300° unter Glüherscheinungen, verbrennt bei 100° im Stickstoffdioxyd, reduziert PbO_2 und CuO unterhalb Rotglut explosionsartig, fängt in Schwefelsäure- und Salpetersäuremonohydrat Feuer, zers. W. bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Entw. von Acelylen:

$$C_2Cs_2 \cdot C_2H_2 + 2H_2O = 2C_2H_2 + 2CsOH.$$

— *Acetylenverb. des Rubidiumcarbids*, $C_2Rb_2 \cdot C_2H_2$, durchscheinende, sehr hygroskopische Kristalle, F. oberhalb 300° unter Zers., l. in fl. NH_3, sinkt in Ä. unter, nicht aber in CCl_4. Ist wie die korrespondierende Cs-Verb. ein aufserordentlich starkes Reduktionsmittel, reagiert aber mit amorphem Si und Bor bei 350° nicht.

Werden diese Acetylenverbb. im Vakuum rasch auf etwa 300° erhitzt, so zerfallen sie glatt in Acetylen und Carbid. — *Cäsiumcarbid*, C_2Cs_2, durchscheinende, schwach braunrot reflektierende Blättchen, fängt in Fluor, Chlor, Brom und Joddampf Feuer, reagiert mit amorphem Si und Bor, desgl. mit Fe_2O_3 bei gelindem Erhitzen unter Glüherscheinungen, zers. W. bei gewöhnlicher Temperatur unter Entw. von Acetylen, entzündet sich in Berührung mit Salpetersäuremonohydrat u. einer HCl-Lag., spaltet sich im Vakuum unterhalb Dunkelrotglut in Metall und amorphe Kohle. Das *Rubidiumcarbid*, C_2Rb_2, gleicht im grofsen und ganzen dem Cäsiumcarbid. Reagiert im Gegensatz zur Acetylenverb. mit SO_2-Gas erst bei gelindem Erhitzen. Bedeckt man das Rubidiumcarbid mit Ca-Kristallen und erhitzt die M. im Vakuum, so wird das Rb durch das Ca ersetzt, u. ersteres schlägt sich als glänzender Metallspiegel an den kalten Teilen der Röhre nieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1217—22. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

V. Grignard, *Über die Art der Spaltung der gemischten Organomagnesiumverbindungen. Einwirkung des Äthylenoxyds.* BLAISE hatte bei der Einw. von Äthylenoxyd auf Äthylmagnesiumbromid als Hauptprod. Glykolmonobromhydrin erhalten und diese Rk. damit erklärt, dafs die Mg-Verb. sich zunächst in MgC_2H_5 und Br spalte, um dann die Verb. $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OMgC_2H_5$, und bei der Zers. mit W. Glykolbromhydrin, $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, zu bilden (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 551; C. **1902**. I. 856). Da die B. des Glykolbromhydrins aber viel einfacher durch die Einw. von überschüssigem Äthylenoxyd auf das bei der Zers. der Organometallverb. mit W. entstehende $MgBr_2$ zu erklären ist, hat Vf. die Verss. von BLAISE wieder aufgenommen. Er trug in $^1/_2$ Mol. unter 0° abgekühlten Äthylmagnesiumbromids 13 g auf —15° abgekühltes, mit 50 g Ä. verd. Äthylenoxyd ein und beobachtete, als er nach 24 Stunden den Ä. abdestillierte, um nicht in Rk. getretenes Äthylenoxyd zu entfernen, dafs Äthylenoxyd kaum mit überging, dagegen am Schlufs der Dest. eine heftige Rk. unter Wärmeentw. u. Aufblähen der M. eintrat. Durch Zers. des Reaktionsprod. mit Eisw. erhielt er dann in einer Ausbeute von 82% *n-Butylalkohol*, aber kein Bromhydrin, u. in analoger Rk. aus Äthylenoxyd und Magnesiumisoamylbromid in einer Ausbeute von 75% *Isoheptyl-*

alkohol, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Letzterer stellt eine ziemlich bewegliche Fl. dar, Kp_{755}. 167—169°, D^0. 0,8311, $D^4_{11,5}$. 0,8249, n_D = 1,42538, Geruch dem des Amylalkohols sehr ähnlich. *Acetat*, Kp_{745}. 183—185°, D^0. 0,8861, $D^4_{11,7}$. 0,8757, n_D = 1,41739, Geruch fruchtartig, etwas verschieden von dem des Amylacetats.

Nach Ansicht des Vf.'s bildet sich bei der Einw. des Äthylenoxyds auf die Organomagnesiumverb. zunächst die Verb. $<(CH_2)_2>O(R)MgX$, die, wenn man sie mit W. zers., das Äthylenoxyd wieder abspaltet, welches dann auf das ebenfalls in Freiheit gesetzte Mg-Salz unter B. von Bromhydrin reagiert. Wird jedoch der Ä. abdestilliert, so tritt Sprengung des Äthylenringes ein, und aus der Verb. $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OMgX$ (II. Phase) erhält man beim Zers. mit W. das zweithöhere Homologe des A. $R \cdot OH$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1260—62. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

William J. Pope und **Stanley J. Peachey**, *Eine neue Klasse halogenhaltiger organischer Zinnverbindungen.* $CH_3 \cdot SnJ_3$, B. durch Erwärmen von 2 Teilen $Sn(CH_3)_4$ und 7 Teilen SnJ_4 auf dem Wasserbade. Jodoformähnliche Nadeln oder Prismen, F. 82—84°, ohne Zers. flüchtig. $CH_3SnO \cdot OH$, B. durch Kochen von CH_3SnJ_3 mit NaOH in wss. Lsg. nach der Gleichung $CH_3SnJ_3 + 3\,NaOH = CH_3SnO \cdot OH + 3\,NaJ + H_2O$. Die Verb. ist identisch mit der von G. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1439) erhaltenen. Salze dieser S. waren infolge ihres geringen sauren Charakters nicht zu erhalten. CH_3SnBr_3, B. durch Lösen der vorigen Verb. in HBr. Farblose Prismen, F. 50—55°, unzers. flüchtig. CH_3SnCl_3, B. durch Lösen von $CH_3SnO \cdot OH$ in HCl oder Überleiten von trocknem HCl-Gas über diese Verb. Lange, farblose Prismen, F. 105—107°, Kp. 179—180° ohne Zers., klar l. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln. (Chem. News **87**. 253—54. 29/5. Manchester.) WOY.

P. Lespieau, *Über einige Additionsprodukte der Vinylessigsäure.* Die 3,4-Dichlorbutansäure, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot COOH$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 224; C. **99**. II. 476), schm. bei 49—50°, während die durch Anlagerung von Chlor an Isokrotonsäure dargestellte S. nach MICHAEL den F. 63° besitzt. Zur Darst. der korrespondierenden 3,4-Dibrombutansäure, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$, hat Vf. in analoger Weise HCN auf Epibromhydrin entweder 50 Stunden im Rohr bei 70° oder 15 Tage in der Kälte einwirken lassen, das entstehende *Nitril* $CH_2Br \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CN$, Kp_{12}. 149—150°, durch PBr_3 in die *Verb.* $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$, Kp_3. 124—126°, D^0. 2,02, übergeführt und diese durch rauchende HBr bei 110° verseift. Die *3,4-Dibrombutansäure* schm. wie die Dichlorsäure bei 49—50° und geht beim Erhitzen mit W. leicht in ein Lakton über, während die durch Anlagerung von Brom an Isokrotonsäure entstehende S. nach MICHAEL bei 58—59° schm. und kein Lakton bildet. Die 3,4-Dibrombutansäure ist identisch mit der von FICHTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 938; C. **1902**. I. 857) durch Anlagerung von Brom an die Vinylessigsäure enthaltenen S.; *Isokrotonsäure* u. *Vinylessigsäure* sind also nicht identisch. — Als das Nitril $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$ anfangs durch Einleiten von HCl in die h. wss. Suspension verseift wurde, entstand infolge intermediärer B. des Laktons u. der darauffolgenden erneuten Sprengung des Ringes durch die HCl die *Säure* $CH_2Cl \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 49—50°. — Das Nitril $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$ entsteht auch durch Anlagerung von Brom an Allylcyanid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1365—66. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

Hermann Grossmann und **Hans Krämer**, *Über die Einwirkung organischer Säuren auf die Leitfähigkeit der gelben Molybdänsäure.* (Vgl. Z. anorg. Ch. **34**. 427; C. **1903**. I. 952.) Aus den Leitfähigkeiten der Molybdänsäure schließen die Vff. auf die Existenz einer mittelstarken S. in Lsg., die mit fortschreitender Verdünnung an Stärke abnimmt. Auch nach der Bräunung von Curcuma, wie ihrer Tendenz,

Komplexe zu bilden, ist sie den schwächeren SS. zuzurechnen. Verss. mit Lsgg., die gleichzeitig *Bernsteinsäure* enthalten, weisen nur auf einen Dissociationsrückgang der letzteren hin. Äpfelsäure vereinigt sich mit Molybdänsäure zu einer ausgezeichnet leitenden komplexen S. u. eine Dimolybdänäpfelsäure mit aufserordentlich stark drehenden Salzen scheint in Lsg. zu bestehen. Die Weinsäure zeigt fast gleiches Verhalten, so dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs nicht der Hydroxyl-, sondern der Carboxylwasserstoff durch den Molybdänrest ersetzt wird. Citronensäure bildet auch einen stark leitenden Komplex, und Oxalsäure verhält sich so, wie ROSENHEIM und BERTHEIM festgestellt haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1606—10. 23/5. [7/5.] Münster i. W. Phys. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

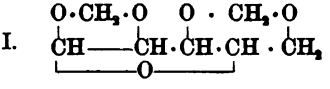
C. Marie, *Die elektrolytische Reduktion der ungesättigten Säuren.* Es gelingt, die ungesättigten SS. auf elektrolytischem Wege in die korrespondierenden gesättigten SS. zu verwandeln, wenn man sie in saurer Lsg. in der Kälte unter Verwendung einer Hg-Kathode reduziert. So liefert die *Akonitsäure* in wss., durch NaOH halb neutralisierter Lösung bei einer Stromstärke von 2 Ampères pro Quadratdezimeter Kathodenfläche *Tricarballylsäure* in einer Ausbeute von 60%. Die Fixierung des H ist von anfang an keine vollständige, weshalb etwa die doppelte Menge der Theorie an H entw. werden mufs. Der Verlust von 40% ist auf Oxydation an der Anode zurückzuführen; er ist ein weit gröfserer, wenn die Reduktion in der Hitze und in alkal. Lsg. ausgeführt wird. *Zimtsäure* wird unter den gleichen Versuchsbedingungen nahezu quantitativ und ohne wesentlichen H-Verlust zu *Hydrozimtsäure* reduziert. — Die Oxydation an der Anode läfst sich vermeiden, wenn man die folgende Versuchsanordnung wählt. Man gibt in ein weites Gefäfs (Dialysator), dessen Boden durch eine poröse Scheibe gebildet wird, eine Schicht Hg und auf diese die zu reduzierende Säurelsg., hängt das Gefäfs in eine Kristallisierschale, in der sich verd. Alkalilauge befindet, und führt den positiven Strom durch die Anodenfl., den negativen durch das Hg. Auf diese Weise wird beständig Na-Amalgam erzeugt, welches in dem Mafse, wie es entsteht, zur Reduktion der S. verbraucht wird, und ein Übertritt der S. in den Anodenraum vermieden. Die Reduktion ist hier eine weniger energische, als im ersteren Fall, andererseits wird die eben beschriebene Versuchsanordnung in den Fällen, wo Na-Amalgam gebraucht wird, gute Dienste leisten. — Das Cu-Salz der Tricarballylsäure ist in schwach essigsäurehaltigem W. unl., das der Akonitsäure dagegen l.; dieses Verhalten der Cu-Salze kann zur Trennung der beiden SS. dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1331—32. [2/6.*].) DÜSTERBEHN.

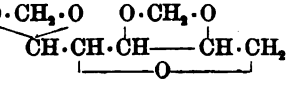
A. W. K. de Jong, *Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Brenztraubensäure.* III. Mitteilung. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 191; C. **1902**. II. 508.) Beim Vermischen des *α,γ-Laktons der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure* mit Essigsäureanhydrid entsteht nicht, wie man erwarten könnte, eine Verb. vom Typus des Lävulinsäureacetats, sondern es resultiert lediglich das *gemischte Anhydrid der Essigsäure und des α,γ-Laktons der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure*, $CH_3 \cdot CO—O—CO \cdot \overline{C(CH_2) \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2}$, Tafeln aus Eg., F. 112—113°, wl. in W., ll. in Eg.; die Verb. neutralisiert in der Kälte zwei, in der Hitze drei Moleküle $^1/_{10}$-n. KOH und wird durch W. langsam in Lakton und Essigsäure zers. — Durch Eintragen des Phenylhydrazons desselben Laktons in mit HCl gesättigten A. erhält man den *Äthylester des Phenylhydrazons des α,γ-Laktons der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : \overline{C \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2}$, Nadeln, aus alkoh. Lsg. durch W. fällbar, F. 120°, unl. bei gewöhnlicher Temperatur in Sodalsg., beständig gegen sd. A. — Durch Erhitzen mit A., der mit HCl gesättigt ist, wird

dieser Ester verwandelt in *3-Keto-4-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1,2-diazin-6-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot N : C(CO_2C_2H_5) \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO}$, F. 125°, unl. in W., eine Verb., die auch beim Sättigen einer alkoh. Lsg. des freien Phenylhydrazons mit HCl ohne Kühlung gebildet wird; durch alkoh. KOH wird sie zu der früher (LIEBIG's Ann. **319**. 127; C. **1901**. II. 1333) beschriebenen 3-Keto-4-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1,2-diazin-6-carbonsäure, F. 216°, verseift.

Beim Erhitzen in wss. Lsg. mit überschüssigem Br liefern sowohl das α,γ-Lakton er α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure wie auch die aus diesem Lakton bei Einw. von 1 Mol. Br entstehende α-Keto-β-brom-β-buten-α,γ-dicarbonsäure (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 202; C. **1902**. II. 509) als Reaktionsprodd. CO_2, Oxalsäure, HBr und ein Gemisch von Bromacetonen; bei Anwendung von 2 Mol. Br auf 1 Mol. des Laktons werden Di- und Tribromaceton, bei Anwendung von 4 Mol. Br auf 1 Mol. des Laktons Tri- und Tetrabromaceton gebildet. *Tetrabromaceton*, $C_3H_2OBr_4$, kristallisiert entgegen anderweitigen Angaben mit 4 Mol. H_2O u. schm. wasserhaltig bei 62°, wasserfrei bei 37—38°; unter der Einw. von $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur geht es partiell in *Pentabromaceton*, C_3HOBr_5, Nadeln vom F. 74°, über. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 281—89. 30/5. [Januar.] Utrecht. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**, *Die Formalderivate der Zucker (Methylenglucoside)*. Beständige Formalderivate der Zucker sind durch Zusammenschmelzen der letzteren mit Trioxymethylen zu gewinnen; dieselben reagieren weder mit Phenylhydrazin, noch mit FEHLINGscher Lsg., enthalten also die CO-Gruppe der Zucker nicht mehr, und sind als Glucoside des in freiem Zustande unbekannten Methylenglykols, $CH_2(OH)_2$, zu betrachten. In der Regel entstehen nebeneinander Mono- und Diformalderivate; erstere sind wl. in Bzl. und Chlf., ll. in W. u. A., die Diformalderivate sind ll. in Bzl. u. Chlf., aber weniger l. in W. und A. Durch Kochen mit verd. SS. werden die Verbb. wieder gespalten. — *Xylose* liefert *Formalmethylenxylosid*, $C_7H_{10}O_5$, Kristalle aus Bzl. oder PAe., F. 56—57°, $[\alpha]_D$ (in 2%ig. methylalkoh. Lsg.) = +25,7°; *Arabinose* liefert *Formalmethylenarabinosid*, $C_7H_{10}O_5$, farblose Fl., Kp_{32}. 155°, $[\alpha]_D$ (in 2%ig. methylalkoh. Lsg.) = —16°. Durch Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid werden diese Diformalderivate nicht angegriffen; sie enthalten demnach keine OH-Gruppe mehr und sind möglicherweise durch eine der Formeln I. und II. wiederzugeben.

I. 

II. 

Aus *Glucose* wurde ein sirupöses Diformal- und ein kristallinisches Monoformalderivat gewonnen, doch scheinen beide Gemische von Isomeren darzustellen und konnten in reinem Zustand nicht erhalten werden. Das Monoformalderivat zeigte F. 140—150°; beide Prodd. reagierten mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid. — *Fruktose* lieferte *Formalmethylenfruktosid*, $C_8H_{12}O_6$, Kristalle aus PAe., F. 92°, ll. in Chlf., Bzl., A., Ä., W., $[\alpha]_D$ (in 2%ig. wss. Lsg.) = —34,9°; Acetylderivat, $C_8H_{11}O_6(COCH_3)$, Öl, l. in Chlf., fast unl. in W., $[\alpha]_D$ = ca. —46° (in 2%ig. alkoh. Lsg.). Dasselbe Formalmethylenfruktosid kann auch aus *Saccharose* dargestellt werden: schm. man diesen Zucker mit Trioxymethylen und behandelt die Schmelze mit 50%ig. H_2SO_4, so resultiert hauptsächlich ein Gemisch von Monoformalglucose und Diformalfruktose, welch letztere dem Prod. durch Chlf. zu entziehen ist. — Aus *Galaktose* wurde neben einem sirupösen Diformalderivat, das vermutlich ein Gemisch darstellt, ein undeutlich kristallinisches, anscheinend einheitliches Monoformalderivat, das *Methylengalaktosid*, $C_7H_{12}O_6$, erhalten, F. 203°,

$[\alpha]_D = +124{,}8°$ (in 2%ig. wss. Lsg.); *Mannose* lieferte neben einem öligen, in W. wl. Diformalderivat *Methylenmannosid*, F. 188°, $[\alpha]_D = +53°$ (in 2%ig. wss. Lsg.). — *d-Sorbose* liefert *Formalmethylen-d sorbosid*, $C_8H_{12}O_6$, Kristalle aus Chlf., F. 54°, $[\alpha]_D = -25°$ (in 2%ig. wss. Lsg.); *l-Sorbose* liefert *Formalmethylen-l-sorbosid*, $C_9H_{12}O_6$, Kristalle aus Chlf., F. 54°, $[\alpha]_D = +25°$; durch Mischen der beiden Antipoden erhält man ein kristallisiertes inaktives (racemisches?) Prod. vom F. 81°. — Aus *Rhamnose* resultierte ein kristallinisches Prod. vom F. 76° und $[\alpha]_D$ (in 0,4%ig. wss. Lsg.) —18°, das nicht näher untersucht wurde; *Tagatose* gab ein sirupöses Prod. — Formalderivate der Bihexosen konnten nicht erhalten werden, da diese sich stets partiell in ihre Komponenten zersetzten. — Versuche, durch Kondensation zweier Hexosen eine Synthese der Saccharose zu bewirken, die ja analog den Monomethylenglucosiden ebenfalls aus zwei Aldehyden zusammengesetzt ist, verliefen ergebnislos. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 159—65. 30/5. 1903. [Dezbr. 1902.] Amsterdam.) HENLE.

Adolf Jolles, *Darstellung von Harnstoff durch Oxydation von Eiweiſs mit Permanganat.* Bezüglich der verschiedenen Angriffe, die auf Vf.'s Angaben erfolgt sind, gibt er zu, daſs die von ihm als Harnstoff angesprochene Substanz ein diesem nahestehendes Ureïd sein könnte. Vf. betont, daſs hierdurch seine Schlüsse auf die Existenz der Atomgruppierung —CO—NH— im Eiweiſs nicht tangiert werden, u. stellt die Darst. des fraglichen Prod. in gröſseren Mengen in Aussicht. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 396—98. 30/5. [1/5.] Wien. Chem.-mikroskop. Lab. von M. und A. JOLLES.) NEUBERG.

G. Frerichs und **H. Hupka**, *Beitrag zur Kenntnis der Thioharnstoffe der Phenylendiamine.* Von den Phenylendiaminen lassen sich theoretisch 4 Thioharnstoffe ableiten, nämlich die Aminophenylthioharnstoffe, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, Diaminodiphenylthioharnstoffe, $CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, Phenylenthioharnstoffe, $CS{<}(NH)_2{>}C_6H_4$, und Phenylendithioharnstoffe, $C_6H_4(NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$. Von diesen 4 Thioharnstoffen sind nur die ersteren, die Aminophenylthioharnstoffe, bisher noch nicht bekannt. Sie entstehen, wie Vff. fanden, neben gewissen Mengen von m- und p-Phenylendithioharnstoff, bezw. o-Phenylenthioharnstoff durch längeres Kochen der wss. Lsgg. äquimolekularer Mengen von Phenylendiaminchlorhydrat und Rhodankalium. — *p-Aminophenylthioharnstoff*, $C_7H_9N_3S = NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, farblose Nadeln aus W., F. 190°, swl. in A. und k. W., zl. in h. W. $C_7H_9N_3S \cdot HCl$, farblose, in W. ll. Kristalle. $(C_7H_9N_3S)_2H_2SO_4$, farblose, in W. zwl. Kristalle. Beim Erhitzen über den F. geht der Aminophenylthioharnstoff unter NH_3-Verlust in p-Phenylenthioharnstoff, beim Erhitzen der wss. Lsg. mit Rhodankalium in p-Phenylendithioharnstoff über. — *m-Aminophenylthioharnstoff*, schwach gelblich gefärbte Kristalle aus W., F. 170°, swl. in k. A. u. k. W., leichter in h. A. u. h. W. $C_7H_9N_3S \cdot HCl$, farblose, in W. ll. Kristalle. $(C_7H_9N_3S)_2H_2SO_4$, weiſse Nadeln, swl. in A., zll. in W. — *o-Aminophenylthioharnstoff*, farblose Prismen aus A., F. 167°, in W. und A. leichter l., als die p- u. m-Verb. Chlorhydrat und Sulfat gleichen den Salzen der beiden vorhergehenden Verbb. (Arch. der Pharm. **241**. 161—65. 27/5. Braunschweig. Pharm.-chem. Inst. d. techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Treat Baldwin Johnson, *Über die molekulare Umlagerung von Thiocyanacetanliden in labile Pseudothiohydantoine und die molekulare Umlagerung der letzteren in stabile Isomere.* II. (Forts. der Abhandlung von WHEELER u. JOHNSON, Amer. Chem. J. **28**. 121; C. **1902**. II. 792.) Die l. c. beschriebenen Unterss. über die Einw. von KCNS auf Chloracetanilide wurden auf Chloracet-β-naphtalid, Chloracet-m-xylidid, Chloracet-m-nitranilid und Chloracet-γ-bromanilid ausgedehnt und aus dem

Verhalten gegen Thiosäuren u. Alkali u. beim Erhitzen festgestellt, ob die erhaltenen Prodd. Thiocyanate oder labile Hydantoine sind. Betreffs der Struktur der bei der molekularen Umlagerung entstehenden intermediären Prodd. konnte noch nicht zwischen den drei l. c. als möglich angenommenen Formeln (C. **1902**. II. 792 Formeln II, VII und VIII) entschieden werden. Die Tendenz der verschiedenen Chloracetanilide, das Thiocyanat oder das labile Hydantoin zu bilden, ist verschieden. Keines derselben gibt alle drei möglichen Prodd. Das m-Xylolderivat gibt das Thiocyanat, Chloracet-β-naphtalid das labile u. das stabile Hydantoin u. Chloracet-m-nitranilid nur das labile Hydantoin.

Experimenteller Teil. Mit **W. K. Walbridge**. *Chloracet-β-naphtalid*, $C_{12}N_{10}ONCl$ = $ClCH_2CONHC_{10}H_7$, wurde erhalten durch Einw. von Chloracetylchlorid auf β-Naphtylamin. Feine Nadeln oder Rosetten (aus verd. A.), F. 117 bis 118°, ll. in A., wl. in Bzl., unl. in W. Gibt beim Kochen mit alkoh. KCNS *labiles β-Naphtylpseudothiohydantoin* (*α-Keto-μ-imino-N-β-naphtyltetrahydrothiazol*), $C_{12}H_{10}ON_2S$, kleine Prismen (aus A.), F. 147°. Eine niedriger schm. Verb. konnte nicht isoliert werden. Daſs ein labiles Hydantoin vorliegt, folgt aus dem Verhalten gegen Thioessigsäure. Es wird *α-Keto-μ-acetimino-N-β-naphtyltetrahydrothiazol*, $C_{15}H_{12}O_2N_2S$, gebildet. Nadeln (aus Bzl.), F. 139—140°. Als Nebenprod. entsteht in geringer Menge *β-Naphtylacetthiohydantoinsäure*, $C_{15}H_{14}O_3N_2S$, F. 167—173° (unter Aufbrausen), unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei längerem Erhitzen über den F., glatt bei $3^1/_2$stündigem Kochen in verd. A., geht das labile Hydantoin in *stabiles β-Naphtylpseudothiohydantoin*, $C_{13}H_{10}ON_2S$, über. Feine Nadeln (aus A.), F. 213—214° (unter Zers.), wl. in Bzl., ll. in w. NaOH, aus der Lsg. scheidet sich das Na-Salz in glänzenden Flittern aus. Durch überschüssiges Essigsäureanhydrid wird *α-Keto-μ-β-naphtylimino-N-acettetrahydrothiazol*, $C_{15}H_{12}O_2N_2S$, gebildet. Feine Nadeln (aus Bzl.), F. 142—143°, ll. in A., unl. in W. — *α-Keto-β-benzyliden-μ-Naphtyliminotetrahydrothiazol*, $C_{20}H_{14}ON_2S$, entsteht beim Kochen molekularer Mengen des Na-Salzes des stabilen Hydantoins und Benzaldehyd in alkoh. Lsg. Gelbe Platten (aus A.), F. 272° (unter Zers.). — *β-Naphtylpseudothiohydantoinsäure*, $C_{13}H_{12}O_2N_2S$ = $C_{10}H_7N : C(NH_2)SCH_2COOH$, bildet sich bei einstündigem Kochen einer alkoh. Lsg. von Ammoniumchloracetat u. β-Naphtylthioharnstoff. Amorpher Nd., F. 195—230° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens), unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Geht beim Erwärmen mit Eg. in stabiles β-Naphtylpseudothiohydantoin über.

Mit **D. F. Mc Farland**. *Chloracet-m-xylidin*, $C_{10}H_{12}ONCl$, aus Chloracetylchlorid u. m-Xylidin. Nadeln (aus A.), F. 151—152°, sll. in A., l. in Bzl. Gibt beim Kochen mit alkoh. KCNS *normales Thiocyanacet-m-xylidin*, $C_{11}H_{12}ON_2S$ = $NCSCH_2CONHC_6H_3(CH_3)_2$. Scheidet sich aus der mit W. versetzten Lsg. (wobei unverändertes Chlorid ausfällt) beim Eindampfen im Vakuum in Form glänzender Prismen aus, F. 98°, l. in A., Ä., Bzl. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Eindampfen *m-Xylylthiohydantoinsäure*, $C_{11}H_{14}O_2N_2S$, F. 179° (unter Aufbrausen), unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wurde auch aus Ammoniumchloracetat und m-Xylylthioharnstoff dargestellt. Durch Erwärmen der S. mit Eg. wird das *stabile m-Xylylpseudothiohydantoin*, $C_{11}H_{12}ON_2S$, gebildet, das aus dem Thiocyanat nur durch lange fortgesetztes Erhitzen erhalten werden kann. Krusten von Nadeln (aus A.), F. 157°. Ist in warmer NaOH ll., aus der Lsg. scheidet sich das Na-Salz in glänzenden Platten aus. Gibt mit Essigsäureanhydrid ein *Monoacetylderivat*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S$, körnige Kristalle (aus A.), F. 165—166° (unter geringer Zers.).

Mit **W. B. Cramer**. *Chloracet-m-nitroanilid*, $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $ClCH_2CONHC_6H_4NO_2$. Platten (aus A.), F. 101—102°. Gibt beim Kochen mit KCNS in Bzl. *labiles m-Nitrophenylpseudothiohydantoin*, $C_8H_7N_3O_2S$. Platten (aus A.), F. 183—184°. Aus der

Lsg. in NaOH wird durch Essigsäure *m-Nitrophenylcyanamid*, $C_7H_5N_3O_2$, ausgefällt. Nadeln (aus Bzl.), F. 133—134°.

Die Verss. mit Chloracet-p-bromanilid wurden wegen der starken Giftigkeit dieser Verb. aufgegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 483—91. Mai. [1/3.] New-Haven. Conn.) ALEXANDER.

H. M. Knipscheer, *Azoxybenzole.* Es werden einige in der kürzlich (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 1; C. **1903**. I. 1082) veröffentlichten Abhandlung über Azoxybenzole sich vorfindende Formelfehler berichtigt; das Referat wird durch diese Berichtigungen nicht berührt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 318. 30/5.) HENLE.

Franz Sachs und **Hermann Loevy**, *Über magnesiumorganische Verbindungen. II. Einwirkung von Phosgen.* Bei der Fortsetzung ihrer Unterss. über magnesiumorganische Verbb. fanden die Vff., daſs Phosgen mit diesen glatt unter B. tertiärer AA. in Rk. tritt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 585; C. **1903**. I. 829). Die Vff. haben nur magnesiumorganische Verbb. der aromatischen Reihe in den Bereich der Unters. gezogen, die Rk. mit Phosgen verläuft aber auch hier, wie in der aliphatischen (GRIGNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 815; C. **1903**. I. 1077), so, daſs ein Molekül Phosgen mit drei Molekülen der Magnesiumverbindung nach folgenden Gleichungen reagiert:

$$2Br\cdot Mg\cdot R + COCl_2 \longrightarrow 2Br\cdot MgCl + R\cdot CO\cdot R,$$
$$R\cdot CO\cdot R + Br\cdot Mg\cdot R \longrightarrow R_2\cdot CO\cdot MgBr + H_2O \longrightarrow R_2C\cdot OH + OH\cdot MgBr.$$

Bei der Benzolverb. verläuft die Rk. sehr glatt (mit 50% Ausbeute); bei den Tolylverbb. treten noch nicht aufgeklärte Nebenrkk. ein, während die Mg-Verb. aus Benzylbromid wieder in einer Ausbeute von 35% Tribenzylcarbinol liefert.

1. Brombenzol. Auf eine absolut äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid (3 Mol.) läſst man Phosgen (1 Mol.) — aus käuflicher Toluollsg. entwickelt — bei gewöhnlicher Temperatur u. unter 5—6 cm Hg-Druck einwirken; der Ä. gerät ins Sieden, während sich ein krist. Nd. abscheidet; nach der üblichen Weiterverarbeitung mit Eisw. und S. erhält man *Triphenylcarbinol* mit den bekannten Eigenschaften. Bei Anwendung eines Überschusses von Phosgen entstehen noch Phenol u. Benzoesäure als Nebenprodd.

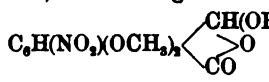
2. p-Bromtoluol. Bei gleicher Versuchsanordnung wird *Tri-p-tolylcarbinol* (F. 123—124°) in nur mäſsiger Ausbeute erhalten.

3. Benzylbromid. Das bisher noch nicht dargestellte *Tribenzylcarbinol*, $C_{22}H_{22}O$, welches in der gleichen Weise aus der Mg-Verb. des Benzylbromids erhalten wird, bildet farblose Kristalle (aus verd. A.) vom F. 55°; Kp. 277—278° (unzers.); riechen im geschm. Zustande orangeblütenähnlich; ll. in organ. Mitteln; unl. in W.; färbt konz. H_2SO_4 in der Wärme gelblich, bei höherer Temperatur tritt wieder Entfärbung ein unter Entw. von schwefliger S. — Thiophosgen reagiert, wie die Vff. gefunden haben, ebenfalls unter Wärmeentw. mit magnesiumorganischen Verbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1588—90. 23/5. [12/4.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

Frédéric Reverdin, *Notiz über p-Chlor-o-nitroanisol.* In dem Patent 140133 der Badischen Anilin- und Sodafabrik betr. die Darst. des p-Chlor-o-nitroanisols (vergl. C. **1903**. I. 797) heiſst es, daſs diese Verb. sich von dem in der Literatur bereits beschriebenen p-Chlornitroanisol (REVERDIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2599) durch seinen F. unterscheidet. Vf. hat nun die beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbb. nochmals verglichen und durchaus identisch gefunden. Der korr. F. des p-Chlor-o-nitroanisols liegt bei 97,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1689. 23/5. [7/5.].) HÖNIGSBERGER.

K. Elbs und **A. Wogrinz**, *Über elektrochemische Reduktion von m-Nitroacetophenon und m-Nitrobenzophenon.* Die Reduktion wurde unternommen, um zu prüfen, ob auch die Carbonylgruppe von Nitroketonen der Reduktion anheimfällt. Das ist bei den beiden untersuchten Verbb. nicht der Fall. *m-Nitroacetophenon* läfst sich in alkoh. Natriumacetatlsg. leicht zu *m-Azoacetophenon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4N : NC_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, reduzieren, gelbrote Kristalle, F. 105°, swl. in W., wl. in A. und Ä., ll. in Bzl. und Aceton. Das *m-Azoxyacetophenon* als alleiniges Prod. der Elektrolyse zu erhalten, gelang nicht. Es ist ein ockergelbes Kristallpulver, wl. in Ä., ll. in Aceton, Bzl. und A., F. 130—131°. Die Hydrazoverb. und das Hydrazin wurden bei der Elektrolyse nur in sehr geringen Mengen gewonnen. Leicht gelingt in saurer Lsg. die Reduktion zu m-Aminoacetophenon das durch seinen F. und durch sein Acetylderivat, F. 128°, identifiziert wurde. In analoger Weise wurden aus *m-Nitrobenzophenon* durch elektrolytische Reduktion in sehr guter Ausbeute erhalten: *m-Azoxybenzophenon*, $C_{26}H_{16}N_2O_3$, hellgelbe, glänzende Blätter, F. 127°, unl. in W., swl. in A. und Ä., zl. in Bzl. u. k. Aceton, ll. in sd. Aceton; *m-Azobenzophenon*, gelbrote Kristalle, F. 154—155°, swl. in W., wl. in Ä., ll. in A. u. in Bzl., und m-Aminobenzophenon. Die Hydrazoverb. ist sehr leicht oxydierbar, und das daraus erhaltene *m-Dibenzoylbenzidin*, $C_{26}H_{20}N_2O_2$, läfst sich nur schwer reinigen. (Z. f. Elektrochemie **9**. 428—31. 21/5. Gieſsen.) BODLÄNDER.

Rud. Wegscheider, *Über die Tautomerie der o-Aldehydsäuren.* Die Opiansäure besitzt nach OSTWALD (Z. physik. Ch. **3**. 268) die Affinitätskonstante 0,0882; die *Nitroopiansäure* zeigt im Gegensatz zu allen bisher vorliegenden Erfahrungen, daſs der Eintritt der Nitrogruppe immer verstärkend auf die sauren Eigenschaften bezw. erhöhend auf die Affinitätskonstante wirkt, die auffallend niedere Konstante von 0,00029, ein Sechstel der Konstante der Essigsäure. Eine so kleine Konstante ist, wie Vf. glaubt, bei zweifellosen Carbonsäuren, die nicht zugleich eine basische Gruppe enthalten, noch nicht beobachtet worden. Der Nitroopiansäure kann daher in wss. Lsg. nicht die Formel einer Carbonsäure zugeschrieben werden, man kann annehmen, daſs in Lsg. die tautomere (Oxylakton-)Form (s. nebenstehende Formel)

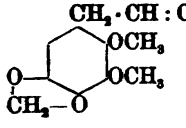


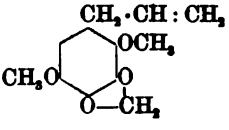
vorhanden ist; trotzdem die Nitroopiansäure eine gute Konstante gibt, kann die wss. Lsg. einen (wenn auch kleinen) Teil der Carbonsäureform enthalten. Die ungewöhnliche Beständigkeit der Oxylaktonform der Nitroopiansäure zeigt sich auch an ihren Estern. FINK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 924; C. **98**. I. 1238) hat nur einen Methylester (F. 180°) erhalten; v. KUSY hat auf Veranlassung des Vf.'s aus dem Silbersalz der S. einen isomeren Ester vom F. 76—78° erhalten; der FINK'sche Ester, wahrscheinlich als ψ-Ester aufzufassen ist, wie **v. Rusnow** fand, im Gegensatz zu den ψ-Estern der Opiansäure gegen h. W. ziemlich beständig; das gleiche gilt für den bei 76—78° schm. Ester. — Wenn man der Nitroopiansäure in wss. Lsg. die Oxylaktonformel zuschreibt, so macht es ihre kleine Affinitätskonstante wahrscheinlich, daſs auch Dioxylaktone schwache SS. sind; dann aber ist es kaum möglich, Dicarbonsäuren, deren Konstante etwa den Wert 0,01 übersteigt, die wiederholt in Erwägung gezogene Dioxylaktonformel zuzuschreiben [vgl. ANSCHÜTZ (LIEBIG's Ann. **239**. 161; **254**. 160; **259**. 137) bei Maleïnsäure]. Ferner kann in der Leitfähigkeit der Nitroopiansäure eine weitere Stütze für die vom Vf. (Monatshefte f. Chemie **16**. 150) vertretene Anschauung erblickt werden, daſs die Isomerie der Hemipinestersäuren nicht durch Zuweisung der Formeln von Dioxylaktonmonoäthern an die eine Reihe von Hemipinestersäuren erklärt werden kann, da beide Reihen ziemlich starke SS. sind. — Die Annahme des teilweisen Vorhandenseins der Dioxylaktonform in wss. Lsg. zur Erklärung abnorm kleiner Affinitätskonstanten erscheint dem Vf. auch für die *Pyrocinchon-*

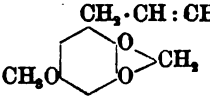
säure und *Methyläthylmaleïnsäure* plausibel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1541 bis 1544. 23/5. [30/4.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Marston Taylor Bogert und **Lothar Kohnstamm**, *p-Aminobenzonitril*. Der F. des p-Aminobenzonitrils wird von verschiedenen Autoren verschieden angegeben, u. zwar F. 74° von ENGLER (LIEBIG's Ann. **149**. 297), F. 110° von FRICKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1321) und F. 86° von GRIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 861). p-Nitrobenzonitril, das analog wie die o-Verb. nach der von BOGERT u. HAND (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 1031; C. **1903**. I. 174) angegebenen Methode dargestellt wurde, haben Vff. nach den Angaben von ENGLER und FRICKE, sowie mittels $SnCl_2$ u. HCl reduziert. Das erhaltene *p-Aminobenzonitril* ist in jeder Beziehung identisch mit dem nach GRIESS aus p-Uraminobenzoesäure dargestellten Prod. Lange, weiſse Prismen oder kompakte, glasige Tafeln (groſse Kristalle werden aus Chlf. + Lg. erhalten), F. 85,5—86° (korr.), entspricht also der GRIESS'schen Angabe, swl. in Lg., wl. in W., ll. in AA., Ä., Essigester, Bzl., Chlf., Aceton, Eg.; unl. in konz., wl. in verd. HCl., wird von konz. NaOH nur beim Kochen zers. Ist monoklin (ROGERS), a : b : c = 1,7475 : 1 : 1,4573 β = 47° 50′; beobachtete Formen: a (100), b (010), c (001), m (110), r (101). Das Chlorid wird durch Einleiten von trockenem HCl in die trockene äth. Lsg. der Base erhalten. — *p-Acetaminobenzonitril*, $CH_3CONHC_6H_4CN$, entsteht beim Kochen des Aminonitrils mit Essigsäureanhydrid. Feine, weiſse Nadeln (aus W.), F. 200°. — *p-Propioaminobenzonitril*, $C_2H_5CONHC_6H_4CN$, Kristalle (aus W.), F. 169°. — Wird das Aminonitril mit alkal. H_2O_2-Lsg. einige Zeit auf 50° erwärmt, so entsteht *p-Aminobenzamid*, $NH_2C_6H_4CONH_2$, F. 178—179°. (Vgl. REICHENBACH und BEILSTEIN, LIEBIG's Ann. **132**. 137, und REMSEN u. REED, Amer. Chem J. **28**. 121.) — *p-Aminobenzthioamid*, $H_2NC_6H_4CSNH_2$, wird gebildet, wenn das Aminonitril in A. gelöst, die Lsg. bei 0° mit NH_3 u. H_2S gesättigt und im geschlossenen Rohr einige Stunden lang auf 100° erhitzt wird. F. 172°. (Vgl. ENGLER, LIEBIG's Ann. **149**. 297.) (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 478—83. Mai. [9/3.] Org. Lab. Havemeyer Hall. Columbia Univ.) ALEXANDER.

H. Thoms, *Studien über die Phenoläther II. Über die Konstitution des Apiols*. CIAMICIAN und SILBER gelangten auf Grund ihrer Arbeiten über den Abbau des Apiols (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 913. 1621. 2129; **23**. 1159. 2283; **29**. 180) zu einer Diskussion der folgenden drei Formeln (I.—III.) für diesen Körper. Die dritte Formel hielten sie für die weniger wahrscheinliche. Dem Vf. ist es nun auf Grund

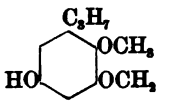
I. 

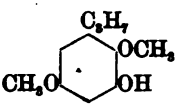
II. 

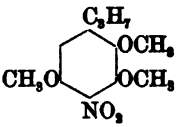
III. 

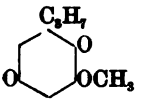
von Beobachtungen, die er gelegentlich seiner Arbeiten über die Einw. von HNO_3 auf Phenoläther machte, gelungen, Beweise für die Richtigkeit von Formel II. zu erbringen. Er ging bei seinen Unterss. von einem Abbauprodd. des Apiols dem *Propyldimethoxyphenol* aus, welches schon von CIAMICIAN u. SILBER durch Behandeln von Apiol mit alkoh. Kali und Reduktion des entstandenen Isoapiols mit Na in alkoh. Lsg. erhalten worden war. Für diese Verb. galten bisher zwei Formeln als wahrscheinlich (IV. u. V.). Die Konstitution des daraus entstehenden Methyläthers ist nur eine eindeutige. Während es nun CIAMICIAN und SILBER nicht gelang, aus dem genannten Methyläther durch Einw. von HNO_3 charakterisierbare Prodd. zu erhalten, hat Vf. diesen Zweck durch Anwendung eines $1^1/_2$% HNO_3-haltigen Eg. erreicht. Er erhielt zwei verschiedene Reaktionsprodd., ein Mononitroderivat

(VI.) vom F. 65° und ein Chinon (VII.) vom F. 79°, bezw. Hydrochinon, F. 105°. Diese wichtige Thatsache der Chinonbildung aus dem vom Isoapiol sich ableitenden Phenoläther hat Vf. nun in der Weise zur Konstitutionsbest. für das korrespondierende Phenol (IV. oder V.) herangezogen, daſs für das H-Atom von dessen

IV. 

V. 

VI. 

VII. 

Hydroxylgruppe dem Methyl ungleichartige Alkylgruppen (Äthyl- u. Propylgruppe) eingesetzt wurden. Je nachdem nun die Äthoxy-, bezw. Propyloxygruppe sich zur Propylgruppe in 5- oder 3-Stellung befand (vgl. Formeln IV. u. V.), muſste bei der Einw. der HNO_3 entweder stets das gleiche Chinon — von der Voraussetzung ausgehend, daſs nur die in p-Stellung zu einander befindlichen Alkyle beseitigt werden — oder verschiedene homologe Chinone entstehen. Der Vers. entschied in letzterem Sinne. Daraus folgt nun unzweifelhaft für das aus dem Isoapiol entstehende Phenol Formel V. (*1-Propyl-2,5-dimethoxy-3-oxybenzol*); für das Apiol daraus unmittelbar Formel II., das dadurch als *1-Allyl-2,5-dimethoxy-3,4-dimethylenoxybenzol* bezeichnet werden muſs. Die von Ciamician und Silber für das Apiol auſserdem noch diskutierte Formel III. ist noch mehr in Betracht zu ziehen, weil sich die dargelegten Beobachtungen mit derselben nicht vereinbaren lassen.

Experimenteller Teil. *1-Propl-2,5-dimethoxy-3-oxybenzol* (I.), nach Ciamician u. Silber dargestellt, wurde mit Natronlauge (15%), Jodmethyl und Methylalkohol 3 Stdn. auf 120° erhitzt; es resultierte *1-Propyl-2,3,5-trimethoxybenzol;* Kp_{12}. 144—146°; in Eg. gelöst u. bei 0° mit HNO_3 (auf 15 g Eg. 1 ccm 25%ig. HNO_3) versetzt liefert es a. das sich ausscheidende *1-Propyl-2,3,5-trimethoxy-4-nitrobenzol* (VI.), $C_{12}H_{17}O_5N$ — gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 65° — b. das aus der rückständigen Lsg. durch W. und Na_2CO_3 ausgefällte *1-Propyl-3-methoxy-2,5-chinon*, $C_{10}H_{12}O_3$; citronengelbe Kristalle aus Wasser; F. 79°; geht durch Reduktion mit schwefliger S. in *1-Propyl-3-methoxy-2,5-hydrochinon*, $C_{10}H_{14}O_3$ — farblose Nadeln aus W.; F. 105°; wird beim Reiben stark elektrisch — über.

1-Propyl-2,5-dimethoxy-3-äthoxybenzol, $C_{13}H_{20}O_3$. B. analog dem Methyläther bei 140°; Kp_{12}. 147—149°; liefert bei analoger Behandlung mit HNO_3 bei 15° wie der Methyläther ein Nitroprodukt *1-Propyl-2,5-dimethoxy-3-äthoxy-4-nitrobenzol*, $C_{13}H_{19}O_5N$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 75° und ein Chinon, das nur als Öl erhalten werden konnte und zur Charakterisierung in das gut kristall. *1-Propyl-3-äthoxy-2,5-hydrochinon*, $C_{11}H_{16}O_3$, verwandelt wurde; farblose Nadeln und Blättchen aus W.; F. 143°. — *1-Propyl-2,5-dimethoxy-3-n-propyloxybenzol*, $C_{14}H_{22}O_3$ — analog dem Methyl- und Äthyläther dargestellt; Kp_{12}. 156—157° — gibt beim Nitrieren mit HNO_3 in Eisessig bei 60° *1-Propyl-2,5-dimethoxy-3-n-propyloxy-4-nitrobenzol*, $C_{14}H_{21}O_5N$ — gelbe Nadeln aus 70%ig. A., F. 68° — und ein ebenfalls öliges Chinon, das sich zu *1-Propyl-3-propyloxy-2,5-hydrochinon*, $C_{12}H_{18}O_3$ — Nadeln aus W., F. 102° — reduzieren lieſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1714—21. 23/5. [11/5.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) Hönigsberger.

John J. Sudborough und **Kenworthy J. Thompson**, *Einwirkung kaustischer Alkalien auf Zimtsäuredibromid und seine Ester.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe C. **1903**. I. 1134.) Zweck der Arbeit ist, erstens, festzustellen, ob es möglich ist, die Rk. zwischen Zimtsäuredibromid (α,β-Dibrom-β-phenylpropionsäure), bezw. seinen Estern, und Alkalien so zu leiten, daſs nur α-Bromalloxzimtsäure

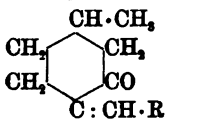
entsteht, zweitens, zu bestimmen, welches die Bedingungen sind, welche die B. der α-Bromzimtsäure begünstigen. Die Darst. der freien *α,β-Dibrom-β-phenylpropionsäure* geschah in der Weise, daſs 100—200 g fein pulverisierter Zimtsäure auf einem Uhrglase im Exsikkator 3 Tage lang der Einw. eines geringen Bromüberschusses ausgesetzt und das Reaktionsprod. einmal aus w. A. umkristallisiert wurde; *α,β-Dibrom-β-phenylpropionsäuremethyl-* und *-äthylester* wurden sowohl durch Anlagerung von Br an Zimtsäuremethyl-, bezw. -äthylester in CS_2-Lsg., wie auch durch Esterifizieren des Zimtsäuredibromids mit CH_3OH und HCl, bezw. mit Ag_2O und C_2H_5J dargestellt. Der Methylester kristallisiert aus CH_3OH in prismatischen Kristallen vom F. 117°, der Äthylester aus CS_2 in farblosen Prismen vom F. 75—76°; die Angabe MICHAEL's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3660; C. **1901**. II. 1308), daſs bei der Bromierung des Äthylcinnamats auch das Dibromid des Allozimtsäureesters gebildet werde, haben Vff. nicht bestätigt gefunden.

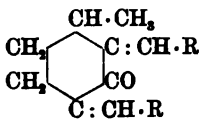
Was den Einfluſs des Lichts und der Temperatur auf die Rk. zwischen Zimtsäuredibromid, bezw. seinen Estern, und Alkalien angeht, so ergaben diesbezügliche Verss., daſs weder die Natur der Rk., noch die relativen Mengen der beiden gebildeten α-Bromsäuren durch diese Faktoren irgendwie beeinfluſst werden; auch heftiges oder lange Zeit hindurch fortgesetztes Schütteln des Reaktionsgemisches ist ohne Einw. Nicht gleichgültig ist es dagegen, ob man von der freien α,β-Dibrom-β-phenylpropionsäure ausgeht, oder ob man ihre Ester verwendet; während im ersten Fall als Hauptprod. die α-Bromallosäure gebildet wird, und nur geringe Mengen α-Bromsäure entstehen, wird bei Anwendung eines Esters, gleichgültig, ob man den Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- oder Phenylester verwendet, in überwiegender Menge die α-Bromsäure gebildet. Der *α,β-Dibrom-β-phenylpropionsäureisobutylester*, $C_{13}H_{16}O_2Br_2$, wurde durch Anlagerung von Br an Zimtsäureisobutylester in CS_2-Lsg. dargestellt, er kristallisiert aus PAe. in Nadeln vom F. 59—60° und ist ll. in Chlf., CS_2, PAe.; *Zimtsäureisobutylester*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2C_4H_9$, wurde durch Erwärmen von Cinnamylchlorid und Isobutylalkohol gewonnen und ist eine fast farblose, äth. riechende Fl. vom Kp_{16-17}. 164—165°.

Um festzustellen, ob die Natur des Alkalis auf die Zers. des Zimtsäuredibromids von Einfluſs ist, wurden vergleichende Verss. angestellt mit alkoh. Kali, wss. KOH, alkoh. NaOH, alkoh. Na-Äthylat, alkoh. K-Äthylat, wss. Sodalsg., wss. und alkoh. NH_3, wss. Baryt und alkoh. Dimethylanilin; es ergab sich, daſs in der Tat die Natur des Alkalis sowohl, wie auch die des angewandten Lösungsmittels einen gewissen Einfluſs auf den Reaktionsverlauf ausüben. Bei Anwendung von Baryt, wss. Soda und wss. NH_3 resultierten erhebliche Mengen ω-Bromstyrol; alkoh. Dimethylanilin lieferte ω-Bromstyrol u. Zimtsäure. Als Nebenprod. wird ω-Bromstyrol auch bei Einw. von alkoh. oder wss. KOH auf Zimtsäuredibromid, insbesondere bei höherer Temperatur, gewonnen; es entsteht ferner bei der Esterifikation des Dibromids mittels Ag_2O und C_2H_5J, wie auch bei Einw. von Dimethylanilin auf α-Brom- und α-Bromallozimtsäure.

Die Trennung der beiden Bromzimtsäuren wurde in allen Fällen durch Umwandlung derselben in ihre Ba-Salze bewirkt; das Ba-Salz der *α-Bromzimtsäure* ist swl. in W., das Ba-Salz der *α-Bromallozimtsäure* ist in W. ll. — Unter dem Einflusſs des Sonnenlichts wie auch durch Erhitzen auf hohe Temperatur wird α-Bromallozimtsäure in α-Bromzimtsäure umgewandelt, doch kann die Angabe MICHAEL's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3648; C. **1901**. II. 1307), daſs die α-Bromallosäure in geschmolzenem Zustand bereits innerhalb einer Minute in die α-Bromsäure übergehe, nicht bestätigt werden. Eine wss. Lsg. von α-bromallozimtsaurem Ba verwandelt sich im Sonnenlicht, und zwar quantitativ, in das Ba-Salz der α-Bromzimtsäure. (J. Chem. Soc. London **83**. 666—87. Juni. Chem. Laboratories. Univ. College of Wales. Aberystwyth.) HENLE.

A. Haller, *Der Einfluſs, welchen die Einführung von Doppelbindungen in die den asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Kerne auf das Drehungsvermögen der cyklischen Moleküle ausübt.* Bekanntlich besitzen die Aldehydkondensationsprodd. des Kampfers ein höheres Drehungsvermögen, als der Kampfer selbst, eine Erscheinung, die Vf. auf die neu entstandene Doppelbindung zurückführt. Um zu erfahren, ob diese Steigerung der optischen Aktivität in derartigen Fällen regelmäſsig eintritt, hat Vf. eine Reihe von Verbb. geprüft, die zum Teil den Aldehydverbb. des Kampfers analog zus. sind, zum Teil aber sich von anderen aktiven Kernen ableiten. — Ein höheres Drehungsvermögen (in alkoh. Lsg.) als das des Kampfers selbst, zeigen: *Methylenkampfer* (127°), *Formylkampfer* (183°), *Benzoat* (151°), *Anilid* (369°) und *Methylanilid des Formylkampfers* (413°), *Isonitrosokampfer* (196°), *Enolform des Benzoylkampfers* (281°). Das Kampferoxim besitzt zwar kein höheres Drehungsvermögen, als der Kampfer, doch lenkt er den polarisierten Lichtstrahl nach der entgegengesetzten Richtung ab. — Eine analoge Zunahme des Drehungsvermögens ist auch in anderen Reihen zu beobachten, so bei der Shikimisäure von Eykman, den Cyklopenten- und Cyklohexen-KW-stoffen von Zelinsky, den Benzylidenmenthonen von Martine, den Mentholestern von Rupe und den Substitutionsprodd. der Kampfocarbon- und Methylcyklopentanoncarbonsäureester. Das Gleiche gilt für die folgenden, vom Vf. durch Kondensation von *β-Methylcyklohexanon* mit der theoretischen Menge des betreffenden Aldehyds in Ggw. von Natriummethylat dargestellten Verbb. I. u. II. *Benzyliden-β-methylcyklohexanon*, F. 59° (Wallach), 60° (Tétry), Kp_{12}. 190—200°, $[\alpha]_D = -152°$ (0,2688 g gel. in 20 ccm A.). — *Anisyliden-β-methylcyklohexanon*, hellgelbe Prismen aus Holzgeist, F. 97°, unl. in Ä. u. PAe., $[\alpha]_D = -225°$ (0,10539 g gelöst in 20 ccm A.). — *Dianisyliden-β-methylcyklohexanon*, dunkelgelbe Prismen, F. 110°, unl. in Ä. und PAe., $[\alpha]_D$ wegen der zu dunkel gefärbten Lsg. nicht sicher zu bestimmen. — *Cuminyliden-β-methylcyklohexanon*, hellgelbe Prismen aus PAe., F. 58°, $[\alpha]_D = -165°$ (0,3018 g gel. in 20 ccm A.). — *Dicuminyliden-β-methylcyklohexanon*, dickes Öl, Kp_{10}. 300°.

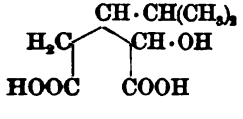


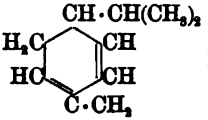


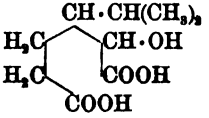
Die Steigerung des Drehungsvermögens gewisser Moleküle kann also hervorgerufen werden: 1. Durch die Anlagerung ungesättigter Radikale an einen aktiven Kern durch einfache Bindung. — 2. Durch die B. von Doppelbindungen im Kern, ohne daſs eine Substitution oder Addition erfolgt. — 3. Durch Anlagerung aliphatischer oder aromatischer Radikale an den aktiven Kern durch doppelte Bindung. — 4. Durch Tautomerisation in der Art der β-Ketonmoleküle, die durch Umlagerung in die Enolform die Eigenschaften ungesättigter Verbb. annehmen. — 5. Durch die Vereinigung aktiver AA. mit ungesättigten SS. und umgekehrt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1222—26. [25/5.*].) Düsterbehn.

F. W. Semmler, *Über Phellandren.* Die älteren, unter einander etwas abweichenden Angaben über das Phellandren und seine Derivate erklären sich dadurch, daſs dieses Terpen (gleich vielen anderen) aus einem Gemisch der *normalen* mit der *pseudo*-Form besteht. — Zur Aufklärung der Konstitution oxydierte der Vf. ein mit wenig Cymol und Cineol verunreinigtes *Phellandren aus Eucalyptusöl* mit $KMnO_4$ in der Kälte. Er erhielt in guter Ausbeute ein Gemisch von *α-Oxy-β-isopropylglutarsäure* und *α-Oxy-β-isopropyladipinsäure*. Die Trennung dieser SS. läſst sich mit Kupferacetat durchführen, wobei erstere S. in den Nd. geht. Ihr *Lakton*, $C_8H_{12}O_4$, wird in schwefel- oder essigsaurer Lsg. von PbO_2 zu *l-Isopropylbernsteinsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot COOH$, oxydiert; F. 116°. — Eigenschaften

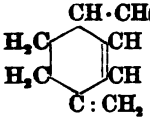
des *Anhydrids*, $C_7H_{10}O_3$: Kp_{19}. 138—140°; D^{20}. 1,105; n_D^{20} = 1,4519; α_D = —3°; Mol.-Refraktion 34,7°. — Das *Anil*, $C_{13}H_{15}O_2N$, entstand durch ½stündiges Erhitzen des Monoanilids (Kristalle; F. 143°) auf 200°; es schm., aus PAe. umkristallisiert, bei 38°. — Die Ausbeute an l-Isopropylbernsteinsäure war quantitativ, so daſs die Oxydation des Phellandrens als Darstellungsmethode für diese S. zu empfehlen ist. — Das Filtrat vom Cu-Salz der ersten Oxysäure, enthält die ölige, ebenfalls zur Laktonbildung neigende α-Oxy-β-isopropylglutarsäure. Ihre Oxydation mit PbO_2 führt zur *l-α-Isopropylglutarsäure*, $C_8H_{14}O_4$ (F. 94—95°), deren *Anhydrid*, $C_8H_{12}O_3$, folgende Konstanten aufwies: Kp_{19}. 155—166°; D^{20}. 1,088; n_D^{20} = 1,4613; Mol.-Refraktion 39,2°. — Bei der Oxydation des Rohphellandrens kann man auch so verfahren, daſs man das primäre Säuregemenge direkt mit PbO_2 weiteroxydiert; beim Zufügen von $CaCl_2$ zur sd. Lsg. fällt dann nur das Ca-Salz der Isopropylbernsteinsäure aus. — Da die α-Oxy-β-isopropyladipinsäure sich gegen Oxydationsmittel äuſserst beständig erwies, so kann die α-Oxy-β-isopropylglutarsäure nicht durch Oxydation dieser S. entstanden sein; mithin muſs jede der beiden Oxysäuren ihre Entstehung einem besonderen Bestandteil des verwendeten Phellandrens verdanken. Aus der B. der α-Oxy-β-isopropylglutarsäure (I.) folgt, daſs in dem einen Phellandren eine Doppelbindung zwischen den C-Atomen 2 und 3 vorhanden ist; wäre nun im Molekül des KW-stoffs nicht noch eine zweite doppelte Bindung, sondern, einer Annahme WALLACH's entsprechend, noch ein anderer Ring enthalten, so hätte die Oxydation eine Dicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, ergeben müssen; da dies nicht der Fall ist, so muſs eine zweite Doppelbindung zwischen C_6 und dem die Methylgruppe tragenden C-Atom angenommen werden. Für das *normal-Phellandren* ergibt sich hiernach Formel II., und zwar besteht das Rohphellandren vorwiegend aus diesem KW-stoff, weil die Menge der α-Oxy-β-isopropylglutarsäure weit gröſser ist als die der anderen Oxysäure. Andererseits legt die Formel III.

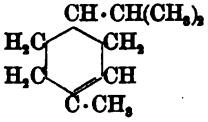
I. 

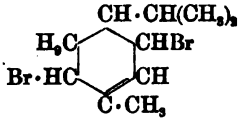
II. 

III. 

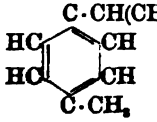
der α-Oxy-β-isopropyladipinsäure für das nur in kleiner Quantität vorhandene Isomere die Formel IV. eines *pseudo-Phellandrens* fest. — Bei der Reduktion mit Na + Amylalkohol ergeben beide Phellandrene das gleiche *Dihydrophellandren* (V.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1033; C. **1903**. I. 1134). — In Eg.-Lsg. nimmt das

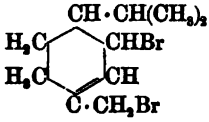
IV. 

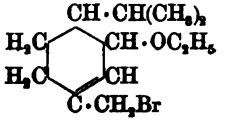
V. 

VI. 

Rohphellandren leicht 2 Atome Brom auf, während ein weiteres Molekül des Halogens nur noch schwierig addiert wird. Das so entstandene *Dibromid*, $C_{10}H_{16}Br_2$, reagiert lebhaft mit alkoh. KOH unter B. von viel *Cymol* u. kleinen Mengen einer *Verb.* $C_{16}H_{16}Br(OC_2H_5)$ vom Kp_{10}. 125—135°. — Auch diese Umsetzungen entsprechen den obigen Formeln: *n*-Phellandren liefert das Dibromid VI., welches leicht in *Cymol* (VII.) übergeht; aus dem *ps*-Phellandren geht das Dibromid VIII. hervor,

VII. 

VIII. 

IX. 

das von alkoh. Kali in die Äthoxyverb. IX. umgewandelt wird. — In ähnlicher Weise lassen sich, wie der Vf. zeigt, Formeln für die *Phellandrennitrite*, $C_{10}H_{16}O_2N_2$, und das *Nitrophellandren*, $C_{10}H_{15}O_2N$, ableiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1749 bis 1756. 20/6. [14/4.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Richard Meyer, *Notiz über ein eigentümliches Verhalten des Galleïns.* Vor längerer Zeit hatte Vf. mitgeteilt, daſs bei der trocknen Dest. des Hämatoxylins ein Phenolgemisch entsteht, welches mit Phtalsäureanhydrid verschm., die Galleïn- u. Fluoresceïnrk neben einander erkennen läſst (Ber. Dtsch. chem Ges. **12**. 1392). Die Richtigkeit dieser Beobachtung wurde neuerdings (Proceedings Chem. Soc. **15**. 241; C. **99**. I. 750. 936) von W. H. PERKIN jun. angezweifelt. Vf. hat daher den Vers. nochmals wiederholt und gefunden, daſs die Phtalsäureanhydridschm. mit verd. NaOH eine braunviolette Lsg. liefert, welche, wie früher eine höchst intensive grüne Fluoreszenz zeigte; nach einigem Stehen aber verschwand diese unter Zurücklassung einer etwas schmutzigen Galleïnrk. Diese Unbeständigkeit der Fluoreszenz, die Vf. früher zwar auch beobachtet, aber nicht gebührend beachtet hatte, veranlaſste ihn nun zum weiteren Studium dieser Rk. Zunächst wurden gleiche Teile Resorcin und Pyrogallol mit Phtalsäureanhydrid im Reagensglase 1—2 Min. gekocht; NaOH gab dann eine der vorigen durchaus ähnliche Lsg., deren Fluoreszenz aber beim Stehen nicht verschwand. Damit war bewiesen, daſs bei der trocknen Dest. des Hämatoxylins ein Körper entsteht, der kein Resorcin sein konnte. Die weitere Unters. führte nun zu dem Ergebnis, daſs reines Pyrogallol unter den vom Vf. angewandten Bedingungen genau dasselbe Verhalten zeigt, wie das Destillationsprod. des Hämatoxylins. Die Bedingungen sind die folgenden: 4 g Phtalsäureanhydrid und 2 g Pyrogallol wurden im Ölbade 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Die Schmelze löste sich alsdann in NaOH mit bräunlicher Farbe und grüner Fluoreszenz, die bald verschwand u. in die Galleïnrk. überging. Als die Schmelze nach BAEYER mit A. ausgekocht wurde, ging ein mit W. wieder fällbarer Körper in Lsg., der sich in nichts von gewöhnlichem Galleïn unterschied. [Bemerkenswert ist, daſs die Rk. nach den Bedingungen von BAEYER (1 Tl. Phtalsüureanhydrid auf 2 Tle. Pyrogallol) nicht eintritt.] Beim Verschm. von Pyrogallol mit überschüssigem Phtalsäureanhydrid entsteht daher eine fluoreszierende Substanz, welche durch bloſses Kochen mit A. in Galleïn übergeführt wird. Schlieſslich gelang die Rk., wie ein Vers. zeigte, auch bei Anwendung von fertigem Galleïn. Da die Isolierung des die Fluoreszenz hervorrufenden Körpers aus Galleïn und Phtalsäureanhydrid aussichtslos erschien, hat Vf., um event. beständigere Körper zu erhalten, eine Reihe von SS. und deren Anhydride auf ihr Verhalten beim Erhitzen mit Galleïn untersucht. Von den untersuchten Substanzen gaben nur solche Dicarbonsäuren die Rk., welche beim Erhitzen beständig sind oder dabei in Anhydride übergehen, wie z. B. Diphensäure u. Sebacinsäure. Die Fluoreszenz der Diphensäureschmelze zeigte von allen beobachteten die gröſste Beständigkeit. Phenolphtaleïn, Hydrochinonphtaleïn und Brenzkatechin geben beim Verschmelzen mit Phtalsäureanhydrid keine fluoreszierende Substanz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1561—65. 23/5. [5/5.] Braunschweig. Lab. f. anal. und techn. Chemie der Techn. Hochsch.) HÖNIGSBERGER.

H. Wichelhaus, *Abkömmlinge des β-Naphtalinindigos.* Behufs Oxydation zu *β-Naphtisatin* (I.) verreibt man den *β-Naphtalinindigo* (II.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2547) mit der 8—10-fachen Menge h. W. u. läſst in die sd. Fl. so lange mit ihrem halben Vol. W. verd. HNO_3 der D. 1,40 eintropfen, bis die M. deutlich rot erscheint. Das Rohprod. wird mit Na-Disulfit behandelt, wobei ein Gemenge von durch weitere Oxydation des Naphtisatins entstandenen gelben Nitrocarbonsäuren ungel. bleibt.

— Durch Oxydation des β-Naphtisatins mit Chromsäure in Eg. erhält man dagegen *β-Naphtisatinsäureanhydrid* (III.) zu 50% der Theorie. Rötliche, derbe Kristalle aus Aceton; F. 264° unter Aufschäumen. — Aus der Disulfitlsg. fällt verd. H_2SO_4 das schon von HINSBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 115; **31**. 253; C. **88**. 328; **98**: I. 733) beschriebene β-Naphtisatin. Ausbeute 60% der Theorie. — Phenylhydrazon, $C_{18}H_{13}ON_3$. Orange Blättchen aus A.; bräunt sich bei ca. 210°, schm. unscharf bei

I. $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C\cdot OH$ II. $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-O\\NH-CO\end{matrix}$

ca. 220°; ll. in Chlf.; zwl. in Bzl., A.; swl. in PAe. — β-Naphtylhydrazon, $C_{22}H_{15}ON_3$. Kristalle aus Bzl.; F. 270—272°. — Oxim, $C_{12}H_8O_2N_2$. Gelbe Blätter; F. 186° unter Zers.; zwl. in A.; swl. in Bzl., Chlf.; Lsg. in Alkalien gelb. — Acet-β-naphtisatin, $C_{14}H_9O_3N$, durch dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten; goldglänzende Blätter aus Bzl.; F. 195°; ll. in Chlf., schwerer in A.; swl. in PAe.; wird von sd. W. kaum angegriffen. — *Dimethylanilin-β-naphtisatin* bildet sich bei 6- bis 7-stündigem Erwärmen der Komponenten mit $ZnCl_2$, bis Entfärbung eingetreten ist, Abblasen des Restes der Base mit Dampf, Lösen des grünen Rückstandes in verd. H_2SO_4 u. Fällen mit NaOH. Weiße Kriställchen aus A.; F. 280°; ll. in Bzl., Chlf.; zwl. in A.; fast unl. in Ä., PAe. — *Phenol-β-naphtisatin*. In A. ll., in Bzl., Ä., PAe., Chlf. unl. Kristalle. — Das aus A. in Nädelchen kristallisierende *Thiophenol-β-naphtisatin* ist weit unbeständiger als das analoge Benzisatinderivat (BAUMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 890); es zerfällt bei 105°, sowie beim Erwärmen mit A., Ä., Chlf. oder Bzl.; nur aus viel PAe. kann es unzers. umkristallisiert werden. — Bei mehrstündigem Erwärmen von Naphtisatin mit Piperidin (2 Mol.) in A. bildet sich *Piperidyl-β-naphtisatin*, gelbliche Kriställchen; F. 140° unter Aufschäumen; zll. in A.; unl. in Bzl., Chlf., PAe., Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1736—39. 20/6. [7/5.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Fr. Plzák, *Über Cyklamin*. Extrahiert man bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Cyklamenknollen mit 70%ig. A., dampft zur Sirupdicke ein und nimmt in A. auf, so hinterbleibt das noch wenig untersuchte Polysaccharid *Cyklamosin* (*Cyklamose*). Aus dem Rückstand der alkoh. Lsg. scheidet sich das *Cyklamin*, $C_{28}H_{42}O_{12}$, innerhalb einiger Tage größtenteils körnig ab. Durch mehrfaches Umlösen aus 90%ig. A. gewinnt man es als weißes, amorphes Pulver; F. 225°; l. in W., A.; unl. in Ä.; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht; $[\alpha]_D^{20} = -36{,}3°$. — Durch dreistündiges Erhitzen mit 10%ig. H_2SO_4 in einer Druckflasche auf 100° wird das Cyklamin nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{42}O_{12} + H_2O = C_{14}H_{22}O_2 + C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5$$

hydrolysiert. Die zu 32% entstehende Hexose ist identisch mit *Glucose*, während die sich zu 24,2% bildende Pentose den von REYMAN (C. **97**. I. 230) *Cyklose* genannten Zucker darstellt; $[\alpha]_D^{20} = +48{,}78°$; das Osazon schm. bei 151°. — Die Verb. $C_{14}H_{22}O_2$ ist das vielleicht mit ROCHLEDER's *Sapogenin* identische *Cyklamiretin*; amorph; F. 215°; unl. in W.; ll. in A., Ä. — Bei der Dest. mit 12%iger HCl liefert Cyklamin 12,2% Furfurol. — Ob das Glykosid der Primulawurzel, wie vielfach angenommen wird, mit Cyklamin identisch ist, soll noch festgestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1761—65. 20/6. [16/5.] Prag. Chem. Inst. der böhm. Univ.) STELZNER.

W. M. Ottow, *Über das Euphorbon*. Die mannigfachen Widersprüche, die sich in der Literatur über die Eigenschaften u. Zus. des Euphorbons finden, haben den Vf. veranlaßt, diesen Körper von neuem zu studieren. Dargestellt wurde das Euphorbon nach den Angaben von HENKE (Arch. der Pharm. **1886**. 729) durch

Erschöpfen von Euphorbium mittels PAe. (Kp. 60—70°). Als beste Kristallisationsmittel erwiesen sich PAe. und Methylalkohol. Aus ersterem scheidet sich das Euphorbon in langen, weifsen, lockeren Nadeln oder Blättchen ab, die (ca. 5,57%) PAe. ziemlich fest gebunden enthalten, bei 67—68° zu sintern anfangen, bei 71° schm., aber erst bei 75° eine klare Schmelze geben und beim Erhitzen im Vakuum auf 95° ihren PAe. verlieren; ll. in A., Aceton, Ä., Chlf. etc. Aus Methylalkohol wird das Euphorbon in weifsen, spröden Kristallwarzen oder -krusten erhalten, die erst bei 110° sintern, bei 114—115° schm., bei 116° eine klare Fl. bilden und beim Erhitzen im Vakuum auf 100° keinen Gewichtsverlust erleiden. Die methylalkoh. Mutterlaugen liefern amorphe, niedrig schm. Modifikationen des Euphorbons. Aceton und Äthylalkohol verhalten sich als Kristallisationsmittel wie der Methylalkohol.

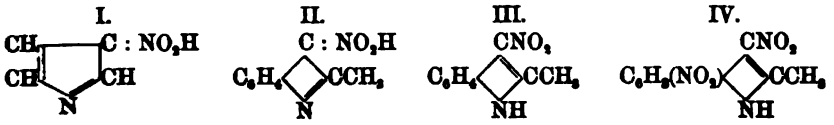
Das Euphorbon ist, namentlich in physikalischer Beziehung ein wenig stabiler Körper. Durch Erhitzen des Euphorbons wird meistens der F. erniedrigt (bei dem aus PAe. kristallisierten Prod. wurde auch gelegentlich das Gegenteil beobachtet) und im allgemeinen die Löslichkeit herabgesetzt. In praktischer Hinsicht ergibt sich aus den zahlreichen Beobachtungen des Vf.'s, dafs ein Erwärmen des Euphorbons auch unterhalb des F. möglichst vermieden werden mufs, weil hierdurch das kristallisierte Euphorbon leicht zum Teil oder ganz in die amorphe Modifikation übergeht, welche andere Löslichkeitsverhältnisse u. FF. aufweist, als das kristallisierte Prod., dafs ferner der PAe. im stande ist, die verschiedenen Modifikationen des amorphen Euphorbons mehr oder weniger leicht wieder in die kristallinische Form überzuführen, was sonst nur durch sehr langes Aufbewahren u. Stehenlassen an der Luft gelingt. Die chemische Labilität des Euphorbons macht sich durch eine allmähliche Gelb-, resp. Braunfärbung bemerkbar, die bei längerem Erhitzen auf 70 oder 100° auftritt und mit einer allmählichen Gewichtszunahme verknüpft ist.

Das Euphorbon wird in wss. und alkoh. Lsg. durch Tannin nicht gefällt und durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Konz. H_2SO_4 löst das Euphorbon mit gelber Farbe, die rasch in eine ziegelrote, später, beim Erhitzen sofort, in eine blutrote und schliefslich in eine braunrote mit grünbrauner Fluoreszenz übergeht. Durch konz. H_2SO_4 + HNO_3 entsteht eine rotgelbe Färbung. SALKOWSKI'sche Rk.: Chlf. farblos, H_2SO_4 gelbrot, später braunrot. LIEBERMANN'sche Rk.: gelb, rotgelb, dunkelrot mit grüner Fluoreszenz, beständig grün; die letztere Farbe bleibt auch beim Verdünnen mit W. erhalten. Eine Lsg. von Euphorbon in wenig Eg. nimmt, wenn sie mit etwas Acetylchlorid versetzt u. mit etwas $ZnCl_2$ 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt wird, eine schwach grünbraun fluoreszierende, dunkelblutrote Farbe an. — Die Zus. des Euphorbons ermittelte Vf. zu $C_{27}H_{44}O$, das Drehungsvermögen zu $[\alpha]_D^{15} = +16{,}8255°$, $[\alpha]_D^{20} = +16{,}542°$ (beide in 4%ig. Chlf.-Lsg.). — Durch längere Einw. von Essigsäureanhydrid in der Kälte wurde, weniger gut in der Hitze, eine Verb. erhalten, die aus Methylalkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, aus PAe. in derben, durchscheinenden Nadeln, F. 100—102°, zll. in PAe., kristallisierte, in der aber durch die bekannten Verff. eine Acetylgruppe nicht nachgewiesen werden konnte. Die Anlagerung von H an das Euphorbon gelang nicht, dagegen addiert es in Chlf.-Lsg. 2 Atome Brom (schwach gelb gefärbte M. aus Ä., Zus.: $C_{27}H_{44}OBr_2$, F. 81° unscharf), enthält also eine Doppelbindung. Jodzahl nach HANUS 83,41 und 99,73, nach HÜBL 103,22 und 87,47. (Arch. der Pharm. **241**. 223—40. 27/5.) DÜSTERBEHN.

H. Kappen, *Kristallographisch-optische Untersuchungen einiger Flechtensäuren.* Die SS. färben die Flechten u. werden erhalten, indem die getrockneten Flechten mit A., Ä., Bzl. oder Chlf., ausgezogen und die Auszüge fraktionierter Kristallisation unterworfen werden. Die Kristalle sind klein und nicht besonders schön, am besten werden sie noch aus Chlf. *Atranorsäure*, $C_{30}H_{18}O_9$. Rhombisch (0,77057 :

1 : 2,5790). Deutliche Spaltbarkeit nach (100), positive Doppelbrechung. — *Zeorin.* Hexagonale Doppelpyramiden mit der Basis (1 : 1,7326). Positive Doppelbrechung. — *Usninsäure*, $C_{18}H_{16}O_7$. Beide, Lävo- und Dextrosäure sind rhombisch (0,93338 : 1 : 0,79873), erstere ist grünlichgelb, letztere mehr goldgelb. Schwacher Pleochroismus (hellgrün zu hellgelb), positive Doppelbrechung, deutliche Spaltbarkeit nach (001). — *Pinastrinsäure*, $C_{16}H_8O_5$. Rhombische Säulen (1,0324 : 1 : 0,36661). Hoher Glanz, dunkelrotbraune Farbe, starker Pleochroismus (rotbraun zu gelb), vollkommene Spaltbarkeit nach (001), positive Doppelbrechung. — *Placodiolin.* Monokline, dünne Tafeln (2,0287 : 1 : ?, $ac = 117°\,53^1/_2'$) Schwacher Pleochroismus (farblos bis schwach gelblichgrün), Spaltbarkeiten nach (100) u. (010). — *Vulpinsäure* (= *Methylpulvinsäure*), $C_{19}H_{14}O_5$. Monokline Tafeln oder Säulen (3,52105 : 1 : 1,99357, $ac = 110°\,43'$). Negative Doppelbrechung, vorzügliche Spaltbarkeit nach (010) und (001), schwacher Pleochroismus (hell = zu dunkelgelb). — *Vulpinsäureanhydrid*, $C_{18}H_{14}O_4$. Monokline Tafeln (4,11652 : 1 : 2,03532, $ac = 91°\,52'$). Schwacher Pleochroismus (sehr helles Grüngelb zu dunklerem Gelb), deutliche Spaltbarkeit nach (001), schwächere ziemlich senkrecht dazu. — *Vulpinsaures Natrium.* Monokline Tafeln (1,85481 : 1 : ?, $ac = 107°\,51'$). Die trüben, undurchsichtigen Kristalle haben schwachen Pleochroismus. — *Calycin*, $C_{18}H_{12}O_5$. Feine, rhombische Prismen. Ziemlich starker Pleochroismus (ziegelrot und gelb). — *Stictaurin*, $C_{36}H_{22}O_9$. Dünne, sechsseitige, monokline Täfelchen (0,9761 : 1 : ?, $ac = 87°\,57'\,30''$). Ziemlich starker Pleochroismus (rotbraun zu hellgelb). Sehr deutliche Spaltbarkeit nach (001), weitere nach (010). — *Propylpulvinsäure*, $C_{21}H_{18}O_5$ (nicht aus Flechten, sondern synthetisch hergestellt). Monokline, gestreckte Tafeln (1,512 : 1 : 2,2527, $ac = 96°\,31'$). Deutliche Spaltbarkeit nach (010). Schwacher Pleochroismus (hell grünlichgelb nach dunkelgelb). — *Äthylpulvinsäure*, $C_{20}H_{16}O_5$ (Spaltungsprodukt des Stictaurins). Triklin (1,20507 : 1 : 0,72884, $bc = 108°\,4'$, $ab = 108°\,10'$, $ab = 98°\,26'$). Tafeln. Deutliche Spaltbarkeit nach (001), eine zweite nach (010). — *Rhizocarpsäure*, $C_{18}H_{10}O_8$. Monoklin, hemimorph (1,26337 : 1 : 1,03945). Deutlicher Pleochroismus (gelb zu grüngelb). Deutliche Spaltbarkeit nach (001), weniger deutliche nach dem Klinopinakoid. (Z. Kristall. **37**. 151—70.) ETZOLD.

Angelo Angeli u. **Francesco Angelico**, *Über die Nitropyrrole.* Wie bereits früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 16; C. **1902**. II. 704) berichtet, liefert *Pyrrol* mit Äthylnitrat bei Ggw. von Natriumäthylat oder metallischem Na das *Na-Salz* der *Pyrrolnitronsäure* (Formel I.), u. anscheinend reagieren analog alle *Pyrrole* u. *Indole*, welche wenigstens 1 Atom H in β-Stellung frei haben. So gibt *α-Methylindol (Methylketol)* mit Äthylnitrat bei Ggw. von metallischem Na in äth. Lsg. mit einer Ausbeute von etwa 50% das *Na-Salz* einer *Nitronsäure* von der Formel II. oder III. Die *Säure* selbst, gelbe, große Schuppen, erwies sich identisch mit der früher aus Nitroso-α-methylindol in alkal. Lsg. mittels $KMnO_4$ erhaltenen Verb. u. gab mit wenig HNO_3, verd. mit viel Eg., das bereits von ZATTI beschriebene *Dinitromethylindol* (Formel IV.). Aus diesen Rkk. folgt die Konstitution der



mittels Äthylnitrat erhaltenen Verbb. als die wahrer Nitroverbb. Die Salze dieser Mononitroverbb. liefern mit Jodalkylen leicht die entsprechenden, höchst stabilen Ester, und sollen weitere Mitteilungen über diese Verbb. und ihre Konstitution folgen. Vff. verweisen auf die Analogie zwischen Phenolen und Pyrrolen und vergleichen die Rkk.:

a) $NO_2OC_2H_5 + H_2NOH = H_2N_2O_3 + C_2H_5OH$,
b) $NO_2OC_2H_5 + CH_2R_2 = NO_2CHR_2 + C_2H_5OH$,

die gestatten: a) N an N, und b) N an C zu binden, mit der CLAISEN'schen Reaktion: $RCOOC_2H_5 + CH_2R_2 = RCOCHR_2 + C_2H_5OH$. Die Ester der HNO_3 reagieren darnach ganz entsprechend den Estern der Carboxylsäuren. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 344—48. 3/5. Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH.

A. Binz und **A. Walter**, *Über die Addition von Alkali an Indigkarmin.* Die alte Frage, ob Indigo durch Entziehung von O oder durch Anlagerung von H verküpt werde, glauben Vff. in ersterem Sinne beantworten zu müssen. Sie haben die Beobachtung gemacht, daſs Indigkarmin, dessen Sulfogruppen vollständig gegen Alkali abgesättigt waren, beim Kochen mit Sodalsg. CO_2 austreibt, deren Menge rund 1 Mol. CO_2 auf ein Mol. indigodisulfosaures Na entspricht. Ferner wird die blaue Farbe wss. Indigkarminlsgg. durch verd. Alkalien in Grün und weiter in Gelb verwandelt. Das grüne Prod. scheidet sich in wss. alkoh. Lsg. als blaugrüne amorphe M. aus, welche teils einer Verb. von 1 Mol. Indigkarmin mit 1 Mol. NaOH, teils einer solchen mit 2 NaOH, teils einem Gemisch beider entsprach, das NaOH aber chemisch gebunden enthielt. Das Verhalten des Indigkarmins gegen Alkalien ist demnach das gleiche wie gegen Hydroxylamin und gegen S. Es bildet sich zunächst ein stabiles Monoadditionsprod., zu welchem je nach den Umständen auch ein zweites Mol. NaOH hinzutreten kann. Das Indigkarmin gesellt sich allem Anschein nach zu gewissen Chinonen, deren O besonders beweglich ist, z. B. Tetrabrom-o-chinon. Dann aber beruht augenscheinlich die Reduktion des Indigkarmins bei Ggw. von Alkali auf Entziehung von O unter gleichzeitiger H_2O-Abspaltung. Analog könnte man sich die Verküpung des Indigos z. B. durch Zinkstaub so vorstellen, daſs sich die Indigoteilchen zunächst mit einer Schicht eines Alkaliadditionsprod. umkleiden, $C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,NaOH = C_{16}H_{10}N_2O_2 \cdot 2\,NaOH$, das durch Zinkstaub zu Indigweiſsalkali reduziert wird: $C_{16}H_{10}N_2O_2 \cdot 2\,NaOH + Zn = Zn(OH)_2 + C_{16}H_{10}Na_2N_2O_2$, und sich dann stetig wieder erneuert, bis die Gesamtmenge des Farbstoffes umgesetzt ist. Diese Theorie erklärt in einfachster Weise die Reduzierbarkeit von Indigo durch eine positive Zinkelektrode. (Chem. Ind. **26**. 248—53. 1/6. Bonn. Chem. u. Pharmakol. Inst. der Univ.) WOY.

Ch. Moureu und **M. Brachin**, *Über die Ketone mit Acetylenfunktion. Neue Methode zur Synthese der Pyrazole.* Ebenso wie die β-Diketone reagieren auch die Ketone $R \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot R'$ mit den Hydrazinen unter B. von Pyrazolen. Hierbei bildet sich zunächst ein Acetylenhydrazon:

$$C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot CH_3 + NH_2 \cdot NH_2 = H_2O + C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C(CH_3) : N \cdot NH_2,$$

das sich sodann in das Pyrazol umlagert:

$$C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C(CH_3) : N \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot \overline{C : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot NH}$$

Dargestellt wurden folgende Pyrazole: *3-Phenyl-5-amylpyrazol*, aus Benzoylönanthyliden und Hydrazin, weiſse Prismen aus PAe., F. 76°, ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — *3-Methyl-5-phenylpyrazol*, aus Acetylphenylacetylen und Hydrazin, F. 127—127,5°, identisch mit dem von SJOLLEMA (LIEBIG's Ann. **279**. 248; C. **94**. II. 432) aus Hydrazin und Benzoylaceton dargestellten Prod. — *3,5-Diphenylpyrazol*, aus Hydrazin und Benzoylphenylacetylen, F. 199—200°, sublimiert bei 202°, identisch mit dem von KNORR und DUDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 115; C. **93**. I. 386) aus Dibenzoylmethan und Hydrazin dargestellten Prod. — *3-Phenyl-5-methoxyphenylpyrazol*, aus Phenylanisylacetylen und Hydrazin, weiſse

Nadeln aus Holzgeist, F. bei langsamem Erhitzen 170°, bei raschem Erhitzen 163°. — *1,3,5-Triphenylpyrazol*, aus Benzoylphenylacetylen und Phenylhydrazin, F. 139,5°, identisch mit dem von KNORR und LAUBMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1206; C. **88**. 738) aus Dibenzoylmethan u. Phenylhydrazin dargestellten Prod. — Diese neue Synthese ermöglicht die Best. der Konstitution der aus den a. β-Diketonen dargestellten Pyrazole. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1262—65. [25/5.].) DÜSTERB.

A. Ladenburg und **O. Bobertag**, *Über partielle Racemie.* Beim β-Pipekolinbitartrat ist die Behauptung einer partiellen Racemie von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 75) zuerst aufgestellt worden, und deswegen sollte die Richtigkeit jener Anschauung gerade an diesem Körper geprüft oder bestätigt werden. Früher war durch Kristallisation auf dem Wasserbade ein Salz erhalten worden, das bei der Zerlegung eine inaktive Base gab, während aus dem bei gewöhnlicher Temperatur entstandene Bitartrat optisch aktives β-Pipekolin isoliert wurde. Jetzt führte die Kristallisation bei 50° zu demselben Ergebnis wie die frühere auf dem Wasserbade, die bei 35° zu linksdrehendem β-Pipekolin. Zum Vergleich wurde α-β-Pipekolinbitartrat herangezogen. I. r-β-Pipekolinbitartrat bildet winzige, zusammenhängende Kriställchen, F. 144—146°; II. l-β-Pipekolinbitartrat, derbe Nadeln, F. 170—172°; III. α-β-Pipekolinbitartrat, flache Kristalle, F. 76—78°. I. kristallisiert ohne W., mit D. 1,285, II. mit $1H_2O$ und D. a) wasserfrei: 1,219, b) wasserhaltig, 1,271, III. mit $^1/_2H_2O$ und D. a) wasserfrei: 1,318, b) wasserhaltig: 1,420. Die Löslichkeit in 100 Teilen A. beträgt für II. bei 27° 5,21, bei 48° 11,86, und für III. resp. 10,30 und 24,01 Teile. Aus allem geht mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit hervor, daſs das bei höherer Temperatur erhaltene Salz nicht ein Gemisch äquimolekularer Mengen von l- und von d-β-Pipekolinbitartrat sein kann, vielmehr erscheint es richtiger, anzunehmen, daſs hier eine partiell racemische Verb. vorliegt. Eine Bestätigung dieser Annahme ist in der Festlegung des Umwandlungspunktes durch Löslichkeitsverss. und tensimetrische Messungen bei 39° gefunden worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1649—52. 23/5. [6/5.].) MEUSSER.

C. Kippenberger, *Studien über Nikotin.* Vf. faſst das Ergebnis seiner umfangreichen Verss. über die Einw. von Jod auf Lsg. von Nikotin in Chlf. und in Ä. dahin zusammen: Bei gewöhnlicher Temperatur findet eine intramolekulare Substitution von H-Atomen durch J statt. Es bilden sich in Chlf. und Ä. unl. Salze, deren Zus. abhängig ist von der Massenwirkung des Nikotins, des J und des Lösungsmittels. Die Verbb. vermögen Chlf. als Kristallchloroform aufzunehmen. Die ROUSSIN'schen Kristalle, ein Prod. der J-Einw. auf Nikotin in Ä., sind Jodide des jodwasserstoffsauren Nikotins, bei denen das Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$, teilweise durch Monojodnikotin, $C_{10}H_{13}JN_2$, substituiert ist; in gewissen Verdünnungsverhältnissen der Lösungsmittel können diese Kristalle aber auch aus Jodiden des reinen jodwasserstoffsauren Nikotins bestehen. Es existieren ferner basische Salze des Nikotins und Jodnikotins, welche in den ROUSSIN'schen Salzen fast beständig anzutreffen sind. Das Nikotin charakterisiert sich als eine einsäurige Base. Vf. beobachtete Jodide der Formeln: $C_{10}H_{13}JN_2$, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot J_{x(1-2)}$, $(C_{10}H_{14}N_2)_2HJ \cdot J_{x(1-4)}$, $C_{10}H_{13} \cdot JN_2 \cdot C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot J_{x(1-4)}$, $(C_{10}H_{13}JN_2)_2HJ \cdot J_x$, $C_{10}H_{13}JN_2 \cdot HJ \cdot J_x$. (Z. anal. Ch. **42**. 232 bis 276. Mai. Königsberg i. Pr., Pharm. chem. Lab. der Univ.) WOY.

Arthur Gamgee u. **Walter Jones**, *Über die Nukleoproteïde des Pankreas, des Thymus u. der Nebenniere, mit besonderer Berücksichtigung ihrer optischen Aktivität.* (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 10—22. — C. **1903**. I. 979.) NEUBERG.

Arthur Gamgee u. **Croft Hill**, *Über die optische Aktivität des Hämoglobins und des Globins.* (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 1—9. — C. **1903**. I. 979.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

Karl Windisch, *Über das natürliche Vorkommen von Salicylsäure in Erdbeeren und Himbeeren.* Schon von mehreren Autoren ist auf ein Vorkommen von Salicylsäure in Himbeeren und Erdbeeren hingewiesen worden, wohingegen PARIS (Chem.-Ztg. **26**. 248; C. **1902**. I. 1114) in 3 Sorten italienischer Erdbeeren Salicylsäure nicht auffinden konnte. Vf. hat mehrere Sorten Kirschen, Pflaumen, Reineclauden, Mirabellen, Aprikosen, Pfirsiche, rote, weiſse und schwarze Johannisbeeren, rote und weiſse Stachelbeeren, Himbeeren, Erdbeeren und Mahoniabeeren auf Salicylsäure untersucht. Nur Himbeeren und Erdbeeren gaben deutliche Salicylrk., kultivierte Sorten eine stärkere als wilde. Kolorimetrisch wurde die Menge der Salicylsäure in Himbeersaft zu 1,1 mg, im Erdbeersaft zu 2,8 mg im Liter ermittelt. Aus den Trestern konnte Salicylsäure in Substanz erhalten werden. Die Salicylsäure ist in den genannten Früchten mindestens zum Teil in Esterform vorhanden. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 447—52. 15/5. Geisenheim a. Rh. Önochem. Vers. Stat.) WOY.

M. Greshoff und **J. Sack**, *Beitrag zur Kenntnis des Klebwachses (Propolis).* In Fortsetzung früherer Arbeiten (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 65; C. **1901**. I. 1264) haben die Vff. Zus. und Eigenschaften des Klebwachses studiert; es ist dies ein noch wenig untersuchtes, aber gleichwohl sehr verbreitetes Naturprod., welches zuweilen als Heilmittel verwandt und, wie man gewöhnlich annimmt, von den Bienen den harzigen Knospen der Kastanie, Pappel, Ulme, Weide und anderer Bäume entnommen wird. Die von den Vff. untersuchte Probe stellte eine unhomogene, schmutziggraubraune M. dar, die mehr einem gummiartigen Harz, als einem Wachs glich; sie besaſs aromatischen Geruch, zeigte F. ca. 64°, D. ca. 1,2 und war fast vollkommen l. in sd. 95%ig. A. Beim Abkühlen dieser Lsg. schied sich eine wachsartige Substanz (12%) aus, die zum gröſseren Teil aus freier *Cerotinsäure* (F. 78°) und zum geringeren Teil aus einem *Ester des Myricylalkohols* (F. 88°) bestand; in Lsg. blieb ein Harz (84%), welches sich durch Kneten mit W., Lösen in Ä. und Wiederausfällen mit PAe. reinigen lieſs und dann F. 66°, D. 1,186 zeigte; es gab die LIEBERMANN'sche Phytosterinrk., war l. in Ä. und Chlf., wl. in CS_2, verbrannte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbreitete beim Kochen mit schwachen Alkali- oder Alkalicarbonatlsgg. einen intensiv balsamischen, benzoe- und hyazinthartigen Geruch und entsprach in seiner Zus. der Formel $C_{26}H_{26}O_3$. Bei einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid lieferte es ein Diacetat vom F. 80—95°, bei vierstündigem Kochen ein Triacetat vom F. ca. 110°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 139—42. 30/5. Haarlem. Lab. d. Kolonialmuseums.) HENLE.

D. Holde, *Zur Kenntnis des Daturaöls.* II. Mitteilung. Vgl. Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **20**. 66; C. **1902**. II. 1417. Nach Prüfung von E. SALKOWSKY enthält das Daturaöl unzweifelhaft *Atropin*, allerdings so wenig, daſs dasselbe nur physiologisch nachweisbar ist. Etwa $^1/_2$ ccm Öl unter die Haut gespritzt, bewirkte beim Kaninchen im Laufe $^1/_2$ Stde., vielleicht auch etwas schneller, eine geringe Erweiterung der Pupillen, die am nächsten Tage gänzlich verschwunden ist. Der Atropingehalt kann nur sehr gering sein, denn 1 ccm bewirkt auch nicht mehr als Pupillenerweiterung; das Tier bleibt ganz gesund. Auch bei einem anderen Vers. mit einer gröſseren Menge des Öles wurde bei einer Katze nur eine Erweiterung u. ein Starrwerden der Pupille beobachtet, ohne sonstige Symptome. Die benutzte Lsg. hatte bitteren Geschmack, jedoch lieſs sich das Alkaloid auf chemischem Wege auch bei einer erneuten gröſseren Menge nicht nachweisen. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**. 59. Berlin. Abteilung für Ölprüfung.) ROTH.

Augustus H. Gill und **Charles G. Tufts**, *Kommt Cholesterin im Olivenöl vor?* Über die Frage, ob Cholesterin oder Phytosterin im Olivenöl vorkomme, sind direkt widersprechende Litteraturangabeu vorhanden. Vff. haben nach der früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 251; C. **1903**. I. 980) beschriebenen Methode 4,5 kg des gewöhnlichen, grünen Olivenöls verarbeitet, ohne eine zur Identifizierung genügende Menge eines kristallisierten Alkohols zu erhalten. Dagegen konnten aus einem aus vollkommen reifen Früchten gepreſsten Öle von authentischer Reinheit (D^{15}. 0,917, Jodzahl 83,5) 0,093% eines kristallinischen A. isoliert werden. F. der vollkommen reinen Substanz variiert stark. Er beträgt frisch (unmittelbar nach dem Trocknen bei 100°) 135—135,5°, nach 24 Stunden 133—133,5°, nach 72 Stunden 132,5—133°. — Das Acetat, längliche flache Platten, schmilzt bei 120,3—120,7°, das Propionat, längliche Platten, bei 102,5—103,5°, das Benzoat, ebenfalls längliche Platten mit nicht vollkommen parallelen Seitenflächen, bei 145—145,5°. Aus einer Zusammenstellung der FF. der entsprechenden Derivate des Cholesterins, Phytosterins und Sitosterins ergibt sich mit Sicherheit, daſs der im Olivenöl enthaltene Alkohol Phytosterin (entsprechend dem Phytosterin aus Baumwollsamenöl) und nicht Cholesterin ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 498—503. Mai. [20/2.].) ALEXANDER.

H. Wefers-Bettink, *Pfeilgifte aus Borneo. — Ipu Akka.* Ipu Akka ist ein von den Dajaks, den Eingeborenen von Borneo, sowohl zu Kriegszwecken, wie auch für die Jagd gebrauchtes Pfeilgift, das dem Vf. durch den Entdeckungsreisenden NIEUWENHUIS übermittelt wurde; seine Unters. ergab, daſs es als wirksame Bestandteile *Antiarin*, *Upain*, *Strychnin* und *Brucin* enthält, daneben wurden ein physiologisch unwirksamer Eiweiſsstoff, ein einen Zimtsäureester enthaltendes Harz und sonstige nicht näher bestimmte ungiftige Bestandteile aufgefunden. Daſs diese Resultate von den Angaben BOORSMA's (Mededeelingen uit 's Lands Plantentuin Nr. **52**; C. **1902**. II. 469) über die Zus. von Ipu Aka abweichen, beweist, daſs entweder Ipu Akka und Ipu Aka zwei verschiedene Pfeilgifte sind, oder aber, daſs unter demselben Namen verschiedene Pfeilgiftarten verstanden werden. (Pharm. Weekblad **40**. 395—400. 23/5. Utrecht. Pharm.-chem. Lab.) HENLE.

W. Bickern, *Beitrag zur Kenntnis der Casimiroa edulis La Llave.* Die wohlschmeckenden Früchte dieser zu der Familie der Rutaceae gehörenden, in Mexiko und Mittelamerika weit verbreiteten Pflanze besitzen angeblich eine schwache hypnotische Wirkung. Die Unters. der Samen, Rinde, Blätter und des Fruchtfleisches — es stand nur eine bereits verdorbene Frucht zu Gebote — ergab, daſs alle Teile der Pflanze ein Alkaloid (Glucoalkaloid) enthalten, und zwar fand Vf. in den Samen 0,628, in der Rinde 0,535, in den Blättern 0,25 u. im Fruchtfleisch 0,89%. Möglicherweise ist das Alkaloid des Fruchtfleisches von dem aus den übrigen Teilen der Pflanze isolierten verschieden. Das aus den entfetteten Samen in einer Menge von 0,8 g gewonnene Alkaloid *Casimirin*, $C_{20}H_{22}O_5N_2$, erwies sich bei näherer Unters. als ein Glucoalkaloid. Nadeln aus Ä., F. 106°, ziemlich hygroskopisch, ll. in W. u. A., swl. in Ä., Chlf. und Essigäther, unl. in PAe. und Bzl., riecht nach Methylnonylketon, reduziert FEHLING'sche Lsg., vor allem nach ½stündigem Kochen mit 30%ig. HCl, wodurch es in Glucose und ein Alkaloid, $C_{14}H_{14}O_3N_2$ (?), gespalten wird. — Aufser dem Casimirin enthielten die Samen einen dem Phytosterin nahestehenden A., das *Casimirol*, $C_{27}H_{46}O_2$ (?), weifse Nadeln aus Chlf., F. 207°, ll. in A., Eg. u. Chlf., swl. in Ä., PAe., Bzl., unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Die vom Vf. aus den Samen dargestellten Verbb. besafsen, den Unterss. von Prof. CLOETTA, Zürich, zufolge, keine hypnotischen Wirkungen. (Arch. der Pharm. **241**. 166—76. 27/5. Zürich. Pharm. Abt. d. Eidg. Polytechn.) DÜSTERBEHN.

H. Sertz, *Über die Veränderungen des sogenannten bleischwärzenden Schwefels im Verhältnis zum Gesamtschwefel bei der Keimung von Lupinen (Lupinus angustifolius).* Die Frage, ob und in welchem Grade nimmt der bleischwärzende S während der Keimung ab, hat Vf. nach der Methode von F. N. SCHULZ (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 16; C. **98**. II. 116) im bejahenden Sinne beantworten können. Im Lupinensamen ist das Verhältnis beider S-Formen anscheinend schwankend, doch dürfte die Abnahme des bleischwärzenden S durch Abbau des Konglutins erfolgen. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 323—35. 30/5. [20/4.] Tharandt. Chem. Lab. der Forstakademie.) NEUBERG.

E. Schulze und **Castoro**, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung und des Stoffwechsels der Keimpflanzen.* SCHULZES frühere Mitteilungen über diesen Gegenstand werden durch die vorliegende Arbeit erweitert. Es werden Keimpflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien untersucht und die Ergebnisse der qualitativen und quantitativen Prüfung mit den Resultaten verglichen, die Autodigestionsverss. am gleichen Material nach der bekannten Methode von E. SALKOWSKI ergeben. Von den Resultaten der umfangreichen Arbeit, bezüglich deren Details aufs Original verwiesen werden muſs, seien die folgenden hervorgehoben.

In Keimpflanzen von Lupinus albus, die sich unter Lichtabschluſs entwickelten, fällt mit fortschreitender Entw. der Gehalt an Proteïnstoffen, gleichzeitig wächst die Menge des Asparagins. Umgekehrt verhalten sich Leucin u. Tyrosin, die in den älteren etiolierten Pflänzchen in geringerer Menge zugegen sind, als in den ersten Entwicklungsstadien. Zu Beginn der Keimung nimmt die Menge des Arginins zu, um später wieder zu fallen. Das Ergebnis dieser Verss., der Schluſs, daſs Leucin, Tyrosin und Arginin im Stoffwechsel der Keimpflanzen dem Verbrauche unterliegen, wird geschützt durch das Resultat der Autodigestionsverss., die eine gesteigerte Produktion derselben Aminosäuren durch die Tätigkeit des autolytischen Fermentes ergaben. Dieses Ferment ist auch während des Lebens tätig, bewirkt hier jedoch keine Anreicherung der genannten Verbb., da dieselben dem Verbrauche alsbald anheimfallen. Dieser „Verbrauch“ wird nur zum geringen Teil durch Rückbildung von Eiweiſssubstanz bedingt sein, vielmehr durch einen weiteren Abbau der drei genannten Aminosäuren zu stande kommen.

Unter günstigen Wachstumsbedingungen am Licht sinkt der Eiweiſsgehalt der Keimpflanzen nicht auf den geringen Betrag der im Dunkeln vor sich gehenden Entw., da durch den im Licht einsetzenden Assimilationsprozeſs schnelle Eiweiſsregeneration eintritt. Doch läſst sich auch hier lange ein hoher Asparagingehalt bei minimaler Ggw. anderer Aminosäuren konstatieren. Diese Tatsache u. andere Wahrnehmungen machen es wahrscheinlich, daſs die Asparaginbildung sich auf Kosten der anderen Eiweiſsspaltprodd. vollziehen, wenn sich auch die hauptsächlich beteiligten Mono- und Diaminosäuren zur Zeit nicht sicher bezeichnen lassen. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 199—258. 30/5. [17/4.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des Polytechnikums.) NEUBERG.

L. Ravaz und **L. Sicard**, *Über das Braunwerden des Weinstocks.* Das Braunwerden des Weinstocks ist die Folge einer gesteigerten Fruchtentw. Während bei den gesunden Weinstöcken das Verhältnis des Gewichts der Trauben zu dem der Reben zwischen 0 und 3 schwankt, kann es bei den braungewordenen Stöcken bis auf 11 steigen. Die Krankheit wird dadurch hervorgerufen, daſs die überschüssigen Früchte die Weinstöcke aussaugen. Die kranken Organe enthielten insgesamt um 45% Kali, 23% Phosphorsäure und 11% N weniger, als die gesunden. Kalk und Magnesia ist dagegen in den erkrankten Stöcken in gröſserer Menge enthalten. Im Winter sind die Zellen der erkrankten Wurzeln und Stengel arm an Reserve-

stoffen; Stärke fehlt ganz, Protoplasma ist in geringer Menge vorhanden, der Kern ist klein und schwer zu färben. Die überschüssigen Trauben enthalten nicht nur sämtlichen N, sämtliche Phosphorsäure und sämtliches Kali, welches den kranken Organen fehlt, sondern darüber hinaus einen gröfseren Überschufs an diesen Stoffen, den sie nur dem Boden entnommen haben können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1276—78. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

Th. Bokorny, *Über die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Pflanzen.* Aus Versa. mit Abies Douglasii, Ahorn, Pinus silvestris schliefst Vf. auf die Schädlichkeit des CS_2 für Holzpflanzen, wenn der Boden oder die Keimlinge damit behandelt worden waren. Möglich ist es immerhin, dafs man durch ein gewisses Mafs davon die Pflanzen nicht schädigt, wohl aber die tierischen Schädlinge vernichtet. (Pharm. Post **36**. 281—82. 17/5.) PROSKAUER.

Gabriel Bertrand, *Über die Auffindung und den Beweis der Existenz von Arsen bei den Tieren.* (Ann. Chim. Phys. [7] **28**. 242—75. Juni. — C. **1902**. II. 1218. 1365; **1903**. I. 886.) DÜSTERBEHN.

R. Lépine und **Boulud**, *Über die Glucuronsäure des Blutes.* Die Glucuronsäure, deren Ggw. im Blute des normalen Hundes von den Vff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 139; C. **1902**. II. 603) nachgewiesen worden ist, scheint blofs in den Blutkörperchen nicht im Plasma vorhanden zu sein. Bei mit Fleisch genährten Hunden ist der Glucuronsäuregehalt im Blute des rechten Ventrikels meist gröfser als in jenem der Carotis. Zur Spaltung der nicht spontan reduzierenden gepaarten Glucuronsäure des Blutes empfehlen Vff., den Blutextrakt nicht mit HCl zu kochen, sondern mit gesättigter Weinsäurelsg. im geschlossenen Rohr auf 120° zu erhitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1037—39. 13/5.) BURIAN.

Leonor Michaelis, *Über Hemmungen der Präzipitinreaktion.* Die genannten Erscheinungen können zweierlei Art, einmal spezifischer, ferner von allgemeiner Natur sein. Ein Beispiel der letzten Art ist die Verlangsamung der Präzipitinrk., die durch Zusatz jeglicher Eiweifslsg. von genügender Konzentration bewirkt wird und bei spärlicher B. des Nd. so grofs werden kann, dafs ein Absetzen des Nd. nicht mehr eintritt. Streng spezifisch ist die Hemmung, die auf 72° erhitztes Präzipitin in Berührung mit präzipitabler Substanz auf diese ausübt, indem es, selbst nicht mehr präzipitierend, die Fällung durch genuines Präzipitin vereitelt oder vermindert. Wird solches erhitztes Präzipitin in einer Menge angewandt, die keine gänzliche Hemmung mehr bewirkt, so erfolgt die Zusammenballung des Nd. jedenfalls schwieriger. Auf eine bereits vollzogene Fällung wirkt erhitztes Präzipitin nicht sicher lösend, aber deutlich verlangsamend auf die Zusammenballung des aufgerührten Nd. Überschüssige präzipitable Substanz verhindert die Ausfällung durch das Präzipitin und vermag auch eine bereits erfolgte Fällung bei nachherigem Zusatz glatt zu lösen. Alle diese Wirkungen des erhitzten Präzipitins hängen von der Reihenfolge der verschiedenen Zusätze ab; ungenügend erhitztes Präzipitin bewirkt Erscheinungen, die aus der Wirkung nicht und völlig erhitzten Präzipitins resultieren. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 59—78. Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. landw. Hochschule.) NEUBERG.

A. Étard und **A. Vila**, *Über die Gegenwart von Cadaverin in den Produkten der Hydrolyse der Muskeln.* Vff. hatten bei der Hydrolyse von Kalbmuskelfleisch mittels 40%ig. H_2SO_4 eine gröfsere Menge einer Base erhalten, die sie anfangs (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 698; C. **1902**. II. 1365) mit Musculamin bezeichneten, später aber als Cadaverin erkannten (vgl. POSTERNAK, C. r. d. l'Acad. des

sciences **135**. 865; C. **1903**. I. 46). Zur Darst. von *Cadaverin* tragen sie jetzt zerhacktes, gekochtes Kuhmuskelfleisch, welches hängen geblieben ist, bis es einen Wildpretgeruch angenommen hat, in 15%ig. H_2SO_4 ein, bringen es bei 100° in Lsg., neutralisieren die Lsg. mit NH_3, machen sie durch Eintragen von kristallisiertem $Ba(OH)_2$ alkal. — wodurch zahlreiche anorganische und organische Salze gefällt, die Aminosäuren und Diamine aber in Lsg. gehalten werden — und schütteln die abgegossene Fl. mit Benzoylchlorid, solange sich ein Nd. bildet. Diesen, das Benzoylcadaverin, kristallisieren sie aus sd. 2%ig. Kalilauge um. Kali- oder Natronlauge ist an Stelle der Barytkristalle nicht verwendbar. — Auf diese Weise läfst sich noch $^1/_{10000}$ Cadaverin, bei Benutzung des Miskroskops noch weniger, in einigen Minuten nachweisen und so die Zeit genau bestimmen, wann in einer Kultur die Cadaverinbildung beginnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1285—86. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

C. Gessard, *Über die Bildung des melanotischen Pigmentes in den Geschwülsten des Pferdes* Vf. konnte nachweisen, dafs der biochemische Mechanismus der Farbstoffb. beim Tintenfisch und bei den melanotischen Geschwülsten des Pferdes der gleiche ist. In beiden Fällen handelt es sich um die Oxydation eines Chromogens durch eine Oxydase, und zwar um die Oxydation von *Tyrosin* durch *Tyrosinase*. Zwischen den Tintendrüsen der Sepia und den melanotischen Geschwülsten des Pferdes besteht hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens insofern ein Unterschied, als sich durch Maceration mit Chloroformw. aus den ersteren ausschliefslich die Oxydase, aus den letzteren dagegen sowohl diese, wie auch das Chromogen (Tyrosin) extrahieren läfst. Aus den melanotischen Geschwülsten des Pferdes konnte mit Leichtigkeit Tyrosin dargestellt werden. Vf. ist der Ansicht, dafs die Rk. in der Tier- und Pflanzenwelt ganz allgemein ist, dafs z. B. auch die Farbe des Negers, gleich wie jene der Sepiatinte oder gewisser Pilze, durch eine enzymatische Oxydation von Tyrosin entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1086—88. 13/5.) BURIAN.

Eduard Spiegler, *Über das Haarpigment.* Bisher sind die Meinungen über die Herkunft der tierischen Pigmente geteilt, indem dasselbe teils als spezifisches Zellsekret, teils als Prod. hämatogenen Ursprungs betrachtet wurde. Vf. hat nunmehr die letzte Annahme widerlegt, und zwar an einem auf folgende Weise dargestellten Material. Schwarzes Rofshaar wird mit dünner Sodalsg. gewaschen, dann mit Kalilauge von 5% bis zur Lsg. erhitzt und mit HCl angesäuert. Die ausgeschiedene und abkolierte teigige Masse wird sodann zur Entfernung anhaftender Eiweifsstoffe mit HCl von 5% ausgekocht. Das ausfallende feine Pulver wird getrocknet, in starkem NH_3 gelöst, mit HCl ausgefällt u. die Prozedur wiederholt. Das getrocknete Prod. wird dann in konz. H_2SO_4 gelöst und durch viel H_2O ausgefällt, getrocknet und mit A., CS_2 und Ä. gewaschen. Schwarzbraunes Pulver, unl. in H_2O und organischen Solvenzien, ll. in NH_3 und fixen Alkalien, sowie in konz. H_2SO_4. Sintert ohne zu Schmelzen und gibt bei Zinkstaubdestillation kein Pyrrol. Zus. $C_{50}H_{86}N_8SO_{12}$.

Nach derselben Methode ergibt schwarze Schafwolle ein Pigment der Zus. $C_{46}H_{86}N_8SO_{20}$ und ganz ähnlichen Eigenschaften. Schimmelhaar liefert nach ähnlichem Verf. die Verb. $C_{48}H_{78}N_{10}SO_{20}$, weifse Schafwolle ein Pigment der Zus. $C_{61}H_{96}N_{10}SO_{20}$, doch dürfen die beiden letztgenannten Verbb. nicht mit NH_3 behandelt werden, da dieses die beiden Pigmente schwarz färbt.

Keines der genannten Pigmente steht infolge des Unvermögens, durch Reduktion Pyrrolabkömmlinge zu liefern, in Beziehung zum Blutfarbstoff. Dagegen entsteht aus ihnen (20 g Pigment) durch Oxydation mit Chromsäure (250 ccm warmer Chromsäurelsg. von 18—20%) unter starker Gasentwicklung eine N-freie S., die sich beim

Erhalten nebst SiO_2 und S abscheidet und von den Beimengungen durch Lösen in Eg., Filtration und Ausfällung mit H_2O getrennt wird. Nach Kristallisation aus Aceton und A. besitzt sie den F. 68° und die Zus. $C_{11}H_{22}O_2$. Sie erwies sich identisch mit BUTLEROW's Methyldibutylessigsäure, $[(CH_3)_3 \cdot C]_2C{<}^{CH_2}_{COOH}$, (2,2,3,4,4-Pentamethylpentan-3-carbonsäure).

Von den künstlichen Pigmenten sind die natürlichen scharf unterschieden, indem erstere bei der Reduktion cyklische N-Verb. liefern. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 40—58. Wien. Chem. Lab. von A. LIEBEN.) NEUBERG.

Karl Glaessner, *Über die antitryptische Wirkung des Blutes.* Vf. fand, daſs die antitryptische Kraft des Blutes für die Trypsine wie Blutsera verschiedener Tiere ungleich ist. Sie ist am stärksten, d. h. spezifisch, gegenüber dem Trypsin der gleichen Spezies. Die Antitrypsinwirkung haftet an der Englobulinfraktion des Blutserums. Die Quantität des Antitrypsins steigt im Blute z. Z. der Verdauung, ein Befund, der für die Annahme einer Zerstörung des resorbierten Ferments im Blute spricht. Vf. ist mit der Prüfung der Vermutung beschäftigt, daſs sich die antitryptische Wirkung des Blutes nicht gegen das eigentliche Trypsin, sondern gegen das Proferment desselben, die Enterokinase, richtet. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 79—86. Würzburg. Mediz. Klinik u. Berlin. Innere Abt. d. Augusta-Hospitals.) NEUBERG.

Henri Anten, *Über den Verlauf der Ausscheidung des Jodkaliums im menschlichen Harn.* Nach Verabfolgung von 0,5 g KJ findet die höchste stündliche Ausscheidung in der zweiten Stunde statt, nur ausnahmsweise früher oder später; dieselbe beträgt im Durchschnitt 75% der verabreichten Menge. Bei öfteren Gaben steigt die Menge des ausgeschiedenen KJ, die Ausscheidung selbst ist in ca. 40 Stdn. beendet, doch wächst die Ausscheidungsdauer mit der Zahl der genommenen Dosen, indem sie bei 3 innerhalb 10 Stdn. genommenen Portionen erst nach 77 Stdn. beendet ist. Gleichzeitig genossene Mucilaginosa verlangsamen die Ausscheidung, vermutlich wegen Verminderung der Resorption. KNO_3 sowie NaCl vermehren die Jodausscheidung, $NaHCO_3$ ist ohne Einfluſs. CLAUDE BERNARD's Angabe, daſs sich J noch wochenlang nach der letzten Jodzufuhr im Speichel, aber nicht mehr im Harn finde, konnte Vf. nicht bestätigen, es sah es vielmehr aus dem Speichel 5 bis 6 Stdn. früher als aus dem Harn verschwinden. Das Nasensekret enthält bei sogenanntem Jodschnupfen 0,9—1,5% des verabfolgten KJ. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 331—55. 29/12. Bern. Inst. f. mediz. Chemie u. Pharmak.) NEUBERG.

J. Albarran, *Vergleichende Physiologie der beiden Nieren.* Durch Verss., in denen bei Hunden u. Menschen der Harn der beiden Nieren durch doppelseitigen Ureterenkatheterismus gleichzeitig getrennt aufgefangen wurde, kommt Vf. zu dem Ergebnisse, daſs die beiden Nieren desselben Individuums in der Zeiteinheit verschiedene Mengen verschieden zusammengesetzten Harnes sezernieren. Es existiert dabei eine Kompensation in dem Sinne, daſs die Niere, die mehr Harn liefert, eine weniger konzentrierte Fl. sezerniert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1207—10. 29/5.) BURIAN.

Otto Loewi, *Untersuchungen zur Physiologie und Pharmakologie der Nierenfunktionen.* Aus einer groſsen Reihe von Verss. zieht Vf. die folgenden Schlüsse: Die Ausfuhr von Harnstoff, NaCl, Zucker und überschüssiger (injizierter) H_3PO_4 wird durch Diurese gesteigert, während die Ausfuhr der im Stoffwechsel gebildeten H_3PO_4, sowie von Glucose bei Phlorhidzindiabetes dadurch wie durch Pilocarpingabe unberührt bleibt. Bei kochsalzreichen Tieren steigt im Gegensatz zu NaCl-

armen bei abnehmender Diurese der prozentische Gehalt des Harnes an NaCl. Nach NaJ-Injektion wächst mit abnehmender Diurese der Prozentgehalt des Harns an NaJ in gleicher Weise wie an Na_2SO_4. Aus diesen Ergebnissen läfst sich folgende Theorie der Harnbildung aufstellen:

In der Niere, und zwar in den Glomeruli, erfolgt eine Filtration des H_2O und aller im Blut gelösten Kristalloide. In den Kanälchenepithelien erfolgt eine Sekretion der im Blut in kolloidaler Bindung vorhandenen Stoffe, deren Bindung in der Niere gelöst wird. Die Sekretion ist verschieden von der echter Drüsen, es findet auch eine Rückresorption von H_2O u. gelösten Stoffen in den Harnkanälchen statt, die von der Diffusibilität, sowie dem jeweiligen Zustand der Nierenzelle abhängt; der Resorptionsmodus der letzteren ist von dem anderer Zellen verschieden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 410—38. 29/12. Marburg. Pharmakolog. Institut.)
NEUBERG.

Th. Pfeiffer, *Über die Resorption wässriger Salzlösungen aus dem menschlichen Magen.* Es ist bisher unmöglich, eine einheitliche Auffassung der bei der Salzresorption im Magen sich abspielenden Vorgänge zu begründen, solange ihre Beeinflussung durch die Nerventätigkeit unbekannt ist. Die Wasserbewegung in das Mageninnere kann nicht allein durch die Annahme von blofser Diffusion als Triebkraft der Resorption gedeutet werden. Jedoch ist die Mitwirkung physikalischer Gesetze erkennbar einmal an der Abhängigkeit der Konzentration des Mageninhalts von der des Serums, ferner an der konstanten Einstellung derselben auf den Wert $\Delta = -0{,}45°$. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 439—50. 29/12. Graz. Medizin. Klinik von Prof. F. KRAUS.) NEUBERG.

A. Bach und **F. Battelli**, *Abbau der Kohlehydrate im tierischen Organismus.* Vff. entwickeln eine Theorie, nach der sich die Zers. der Kohlehydrate im Organismus in der Weise abspielen soll, dafs die CO_2 durch (fermentative) Spaltung, das H_2O dagegen durch direkte Oxydation (unter Mitwirkung von Oxydasen) entsteht; die beiden Prozesse wechseln ab und unterstützen einander, bis schliefslich die vollständige Umwandlung in CO_2 u. H_2O erreicht ist. So soll z. B. Glucose zunächst in Milchsäure, dann A. und CO_2 gespalten, der A. hierauf zu Essigsäure und H_2O oxydiert werden; die Essigsäure zerfällt wieder in Methan und CO_2, worauf das Methan zu Ameisensäure u. H_2O oxydiert wird, schliefslich zersetzt sich die Ameisensäure in CO_2 und H_2, welch' letzterer durch Oxydation in W. übergeht. Der Abbau würde in diesem Falle so erfolgen, dafs alle CO_2 durch Spaltung, alles H_2O durch Oxydation gebildet würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1351—53. 11/6.)
BURIAN.

Victor Henri und **Larguier des Bancels**, *Gesetz der Wirkung des Trypsins auf die Gelatine.* Den Verlauf der tryptischen Verdauung von Gelatine haben die Vff. durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Die elektrische Leitfähigkeit einer Gelatinelsg. nimmt naturgemäfs unter dem Einflufs proteolytischer Enzyme zu; die Geschwindigkeit dieser Zunahme liefert einen Ausdruck für die Geschwindigkeit der Verdauung. Mittels dieser Methode stellten die Vff. fest, dafs die Verdauung von Gelatine durch Trypsin (Pankreassaft + Enterokinase) ganz regelmäfsig verläuft, entsprechend einer Kurve, deren Steilheit kontinuierlich, aber sehr allmählich abnimmt, und dafs die Verdauungsgeschwindigkeit zu Beginn in $2^1/_2$%iger und 5%iger Gelatinelsg. gleich grofs ist. Die Einw. von Trypsin auf Gelatine scheint sich somit hinsichtlich ihres Verlaufes der Diastase-, Emulsin- und Invertinwirkung zu nähern und sich in derselben Weise wie die letzteren von der Wirkung der verd. SS. zu unterscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1088—90. 13/5.)
BURIAN.

Julius Pohl, *Über Allantoinausscheidung bei Intoxikationen.* BORISSOW hat für

die von ihm entdeckte Allantoinausscheidung bei Hydrazinvergiftung eine oxydative B. aus Harnsäure angenommen, zumal E. SALKOWSKI bereits 1876 und später MINKOWSKI 16,1—18,8% verabfolgter Harnsäure als Allantoin im Harn wiederfanden. Da diese Autoren jedoch Harnsäuremengen verabfolgten, die größer sind als die in den Nieren zirkulierenden, glaubt Vf., daß unter physiologischen Bedingungen keine direkten Beziehungen zwischen beiden Körpern bestehen. Während nun sämtliche Organe normaler Hungerhunde frei von Allantoin befunden wurden, erscheint dieses bei Hydrazinvergiftung in der Leber, spurenweise auch in der Darmschleimhaut, sowie Milz. Angesichts der Narkotisierung der Leber bei Hydrazinvergiftung glaubt Vf., daß Allantoin durch Autodigestion des genannten Organs entsteht. Diese Anschauung wird dadurch gestützt, daß in der Tat autodigerierte Organe (Darmschleimhaut, Leber, Thymus, Milz, Pankreas) bereits nach einigen Stunden Allantoin — vermutlich durch Oxydation abgespaltener Purine — produzieren. — $Na_2S_2O_3$, ferner $NH_2 \cdot OH$, Semicarbazid u. Amidoguanidin bewirken beim Hunde ähnlich dem Hydrazin Allantoinausscheidung. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 367—75. 29/12. Prag. Pharmakolog. Inst. d. dtsch. Univ.) NEUBERG.

B. Slowtzoff, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie des Hungerstoffwechsels. Erste Mitteilung. Der Hungerstoffwechsel der Insekten.* Unterss. über den Hungerstoffwechsel sind bisher nur bei Warmblütern angestellt. Verss. an Insekten ergaben folgendes: Bei absoluter Karenz verlieren Maikäfer 23,76—23,99% des ursprünglichen Gewichts und verbrauchen ca. 28,47% ihres gesamten Energievorrats. Die täglichen Gewichtsverluste sind in den ersten Tagen am größten, sie betreffen 2,39% des Anfangsgewichts u. sinken allmählich auf 0,66%. Die Verluste betragen namentlich den Gehalt an H_2O (35,82%), Fett (85,65%) und Eiweißkörpern (21,93%); die Asche vermindert sich um 28,47%, während die Chitinmenge konstant bleibt. Obgleich die phosphorhaltigen Eiweißkörper (Nukleoproteïde) sehr stark angegriffen werden, indem etwa $^3/_4$ des gesamten Eiweißphosphors als P_2O_5 ausgeschieden wird, scheint die Menge der gebundenen Pentosen konstant zu bleiben. Die Menge der NH_3-Salze, sowie der in A.-Ä. l. Prodd. (besonders Harnstoff) nimmt ab, von den Salzen schwinden am meisten die löslichen derart, daß Ca, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 am reichlichsten, dagegen Na, Mg und Fe nicht ausgeschieden werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 23—39.) NEUBERG.

O. Loewi, *Über Eiweißsynthese im Tierkörper.* Während seit langem bekannt ist, daß Pflanzen ihr Eiweiß aus einfachen Stickstoffverbb., z. B. isolierten Aminosäuren, aufbauen können, ist man darüber im Unklaren, ob der tierische Organismus die gleiche Fähigkeit besitzt, oder stets der Zufuhr von Nahrungseiweiß bedarf. Verf. hat nach dieser Richtung Verss. mit Prodd. der Pankreasautodigestion angestellt, die eiweißfrei waren, d. h. keine Biuretprobe mehr ergaben. Durch Verfütterung einer solchen Lsg., gemischt mit N-freiem Fett, Zucker oder Stärke, an im N-Gleichgewicht befindliche Hunde ergab sich, daß die Summe der biuretfreien Verdauungsprodd. von Nahrungseiweiß im stande ist, zur Synthese von Körpereiweiß zu dienen; auch Retention von Phosphorsäure hat dabei statt. Den Ort der Eiweißsynthese erblickt Vf. nicht mit Notwendigkeit in der Darmwand, sondern glaubt, daß im Blute „Bindekörper" im Sinne EHRLICH's existieren, die ihre Ladungen nach Bedarf an die betreffenden Organe abgeben. Aus seinen Verss. zieht Vf. den Schluß, daß wahrscheinlich in der Norm der größte Teil des Eiweißes tiefgreifend aufgespalten u. in besonderer Bindungsform in den Kreislauf eingeführt wird. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 303—30. 29/12. Marburg. Pharmakolog. Institut.) NEUBERG.

Wilhelm Wiechowski, *Über den Einfluß der Analgetica auf die intra-*

cranielle Blutzirkulation. Der Inhalt der umfangreichen Arbeit besitzt im wesentlichen pharmakologisches Interesse. Ihr Hauptergebnis ist das Resultat, dafs die analgetische Wirkung eine antagonistische ist und ihr Wesen in der Beseitigung des pathologischen vasomotorischen Effektes zu suchen ist. Der Schauplatz für diese antagonistischen Wirkungen sind die Gefäfse des Schädelinnern. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 376—409. 29/12. Prag. Pharmakolog. Institut d. deutschen Universität.) NEUBERG.

Herm. Hildebrandt, *Zur Pharmakologie der Kampfergruppe.* Vf., der früher (Ztschr. physiol. Ch. **36**. 441; C. **1902**. II. 1426) das ungleiche Verhalten verschiedener Kampferarten im Organismus festgestellt hat, untersuchte jetzt ihre pharmakologische Wirkung. Während Thujon eine etwa 10 Minuten anhaltende Steigerung des Blutdrucks erzeugt, wirkt Fenchon nicht so. Beide Körper vermindern Pulszahl, steigern ihre Höhe; später nimmt bei Thujon die Pulszahl wieder zu, und der Blutdruck sinkt, beim Fenchon bleibt die Pulszahl gering. Reicht man in diesem Zustande Kampfer, so wächst die Höhe der Pulse erheblich; der Kampfer wirkt also stimulierend auf den Herzmuskel. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 451—56. 29/12. Berlin. Chem. Abteil. des physiolog. Inst.) NEUBERG.

H. Hayashi und **K. Muto**, *Über die Ursache der Atemlähmung bei der Coniin- und Blausäurevergiftung.* 15 mg HCl-Coniin bewirken bei intravenöser Injektion totale Lähmung des Phrenikus; diese Dosis ist nicht tödlich, da sich alsbald die Zwerchfellatmung wiederherstellt. 20 mg bewirken eine so andauernde Phrenikuslähmung, dafs die Versuchstiere nur durch künstliche Atmung am Leben erhalten werden. Bei gröfseren Gaben können die Krämpfe durch künstliche Atmung nicht mehr beseitigt werden.

KCN ruft in Dosen von 4—15 mg bei intravenöser wie subkutaner Verabfolgung Lähmung sämtlicher Atembewegungen hervor, doch bleiben die motorischen Nerven, insbesondere der Phrenikus, in ihrer Erregbarkeit intakt. Der Atemstillstand erfolgt durch Lähmung des Atemzentrums. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 356—66. 29/12. Tokio. Pharmakolog. Inst.) NEUBERG.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. Palmans, *Versuche über die Desinfektion mittels Chresylatins.* Das Chresylatin ist eine dunkelbraune, ölige, alkal. Fl. von stark aromatischem Geruch (D_{15}. 1,016), enthält neben Harzseifen Naphtalin und Kresol und wird jedenfalls durch Behandlung der naphtalin- und kresolreichen Anteile des Steinkohlenteers mit Harzseifen gewonnen. Zahlreiche Verss. zur Feststellung der Wirksamkeit verschieden starker Lsgg. gegen Bakterien (Coli-, Typhus- und Cholerabacillen), Sporen und infizierte Gegenstände ergaben, dafs das Prod. stark desinfizierende Eigenschaften besitzt und als sehr geeignet erscheint, die Carbolsäure zu ersetzen, da es bei gleicher Desinfektionskraft nicht den unangenehmen Geruch und die ätzende Wirkung besitzt und aufserdem billiger ist. (Bull. de l'Inst. Chim. et Bactériol. Gembloux **1903**. (Nr. 73.) 52—65. 19/5. [Okt. 1902.] Gembloux.) MACH.

M. Greshoff, *Zusammensetzung indischer Nahrungsmittel.* Vf. gibt 197 Analysen vegetabilischer und animalischer Nahrungs- und Genufsmittel aus Niederländisch-Indien. (Chem.-Ztg. **27**. 499—501. 27/5. Harlem. Kolonialmuseum.) WOY.

Carl Goldschmidt, *Über Formaldehyd.* Aus Milch wie aus Blut werden durch Formaldehyd feste Substanzen abgeschieden, welche geschmacklos sind, fast gar

nicht nach Formaldehyd riechen und als Nährmittel Wert bekommen können. (Chem.-Ztg. **27**. 484. 20/5. Genf.) Woy.

Utz, *Entsteht beim Kochen von Milch Schwefelwasserstoff?* Da Raudnitz im Gegensatz zu anderen Beobachtern beim Kochen von Milch durch Bleipapier keine Entw. von H_2S nachweisen konnte, hat Vf. von neuem diesbezügliche Verss. angestellt und als Reagens für H_2S die von Ganassini (Boll. Chim. Farm. **41**. 417; C. **1902**. II. 476) empfohlene Lsg. von Ammoniummolybdat und Rhodankalium benutzt. Bleipapier erwies sich dabei aber doch noch als empfindlicher. Die früheren Angaben von Fynn, Schreiner, Oppenheimer, Rubner u. Vf. über die B. von H_2S beim Kochen der Milch wurden wieder bestätigt gefunden. (Milch-Ztg. **32**. 354—55. 6/6. Würzburg.) Proskauer.

G. Fendler, *Wachs aus Deutsch-Ostafrika.* Die in Gemeinschaft mit **Thaysen** ausgeführte Unters. zweier Wachsproben aus Deutsch-Ostafrika hatte folgendes Ergebnis:

	Wachs I.	Wachs II.	Anforderungen d. D. A. B.	Literaturangaben
D^{15}	0,9645	0,9489	0,962—0,966	0,956—0,975
F.	62,5°	62,2°	63—64°	62—64°
E.	62°	61,5°	—	60,5°
Säurezahl (h.)	17,48	18,20	18,48—24,08	18,67—21,47
Verseifungszahl (h.)	89,80	84,36	—	87,8—96,2
Esterzahl	72,32	66,16	70,0—72,8	71,8—75,6
Hübl'sche Verhältnisszahl	4,1	3,6	—	2,9—3,8
Jodzahl	7,50	6,10	—	8—11
F. der abgeschiedenen, umkristallisierten Cerotinsäure	78—79°	78—79°	—	78,5°

(Apoth.-Ztg. **18**. 370. 3/6. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

L. van Slyke und **E. B. Hart**, *Die Beziehung des Kohlenstoffdioxyds zur Proteolyse bei der Reifung von Cheddarkäse.* (Vgl. auch New-York Agric. exper. Stat. **214**. 53; **215**. 81; **219**. 204; C. **1902**. I. 53. 657. 672.) Zur Unters. wurde n. und aus chloroformhaltiger Milch unter aseptischen Bedingungen hergestellter Käse benutzt. Im n. Käse entwickelte sich fortwährend CO_2, obzwar in abnehmender Menge, innerhalb 20 Wochen; sie war selbst nach 32 Wochen noch vorhanden. Ihre Menge betrug ca. 0,5% vom frischen Käse. Der Chloroformkäse lieferte bedeutend weniger CO_2 (ca. $^1/_7$ der obigen Menge); nach 3wöchentlicher Beobachtung war ihre Menge so gut wie verschwunden. Im n. Käse wurden als Endprodd. der Proteolyse Tyrosin, Oxyphenyläthylamin, Arginin in Spuren, Histidin, Lysin, Guanidin, Putrescin in Spuren und NH_3 gefunden; die gleichen Verbb. mit Ausnahme von Oxyphenyläthylamin, Guanidin, Putrescin und NH_3 waren im Chlf.-Käse vorhanden; Arginin war aber hier in gröfseren Mengen, als dort, in der ersten Zeit nachweisbar. Die CO_2-Entw. im n. Käse wird in den ersten Wochen der Reifung durch die Zers. des Milchzuckers durch Milchsäurefermente bewirkt, während eine geringe Menge CO_2 wahrscheinlich noch von der Milch selbst und von der Atmung der im Käse vorhandenen Mikroben herstammt. Die im Chlf.-Käse gefundene geringe CO_2-Menge ist schon in der Milch vor ihrem Versetzen mit Chlf. anwesend gewesen. Die in den ersten Wochen der Reifung entstehende CO_2 hat offenbar auf die B. einiger Amidoverbb. Einfluſs, ohne den man die oben erwähnten Unterschiede im Verhältnis des Tyrosins und Arginins bei beiden Käsen nicht recht erklären könnte. Beim Chlf.-Käse sind die aktiven proteolytischen Agenzien die

Milchsäure, Galaktase und Pepsin; daher fanden sich unter den beobachteten Bedingungen weder NH_3, noch sekundäre Amidoverbb., die unter Einw. von CO_2 entstehen; die Ggw. von Chlf. kann nicht für das Fehlen dieser Prodd. verantwortlich gemacht werden. (New-York. Agric. exper. Stat. Geneva. N.-Y. **231**. 19—41.) PROSKAUER.

Karl Windisch, *Untersuchung zweier neuerdings in den Handel gebrachten Klärmittel für Wein und Branntwein.* Das von der Firma JUNGNICKEL & LOHMANN, Hamburg, vertriebene *Hein'sche Schnellklärmittel*, DRP. 138062, besteht aus zwei Fll., deren eine wss. Lsg. von 6,4 g wasserfreiem, mit Chlorzink verunreinigtem Zinksulfat in 100 ccm ist, deren andere eine wss. Lsg. von 10,5 krist. Ferrocyankalium. Im geklärten Wein ist Ferrocyankalium nachweisbar. *Münster's Schnellklärmittel „Blitz"* besteht einerseits aus einer wss. Lsg. von 4 g $ZnSO_4$, 1,26 g Hausenblase, 0,1 g Salicylsäure und 0,56 g einer organischen S. in 100 ccm mit einem starken Bodensatz von Hausenblase, andererseits aus einer wss. Lsg. 3,2 g Ferrocyankalium und 6 g K_2CO_3 in 100 ccm. In dem hiermit geklärten Wein ist stets Zink nachweisbar. Vf. erachtet beide Klärmittel für unzulässig. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 452—62. 15/5. Geisenheim a. Rh. Önochem. Vers.-Stat.) WOY.

R. Racine, *Über die Zusammensetzung einiger neuer Fleischkonservierungsmittel. „Pökelsalz"* enthielt 50% $NaNO_3$, 45% $B(OH)_3$, 5% Salicylsäure. *„Präservesalz"* 70% KNO_3, 15% $NaHCO_3$, 15% NaCl. Ein anderes „Präservesalz" war nur Borsäure. *„Gruner's Pökelsalz"* ist ein Gemisch von KNO_3, NaCl und Zucker, *„Erhaltungspulver"* vorwiegend $B(OH)_3$ neben NaCl u. etwas KNO_3. *„Pökelsalz rötend"* war annähernd dem GRUNER'schen Salz gleich. *„Macilin"*, ein Gewürz u. Bindemittel für Wurst, war ein Gemisch von Weizen- und Kartoffelmehl, durch einen gelben Azofarbstoff intensiv gelb gefärbt und mit Macisöl imprägniert. Ein Pökelsalz, welches den Anforderungen des § 21 des Gesetzes vom 3. Juni 1900 garantiert entsprechen sollte, bestand aus 50% KNO_3, 20% NaCl, 20% $B(OH)_3$, 10% Zucker. „Fleischkonservierungs- und -rötungsmittel *Viandol*", D. 1,073, war eine Lsg. von basisch essigsaurer Tonerde mit etwas Zucker. (Z. öffent. Ch. **9**. 163—64. 30/5. [1/5.] Gelsenkirchen.) WOY.

K. Weber, *Konservierungsmittel Licet-Salz* enthielt: 48,0% NaCl, 25,2% essigsaures Natrium, 4,8% Tonerdesulfat, 3,2% $MnSO_4$. (Z. öffent. Ch. **9**. 179—80. 30/5. [20/5.] Braunschweig. Chem. Lab. von Dr. R. FRÜHLING u. Dr. J. SCHULZ.) WOY.

Th. Kosutány, *Über Weizen und Weizenmehle.* Vf. berichtet über eine gröfsere Reihe von Verss., die sich mit dem Verhalten des Weizen-*Klebers* beim Auswaschen zum Zweck seiner Best., mit den Veränderungen, die er beim Aufbewahren des Weizens und des Mehls erfährt, mit seinem Verhalten gegen A., seiner B. während der Samenentw., seiner chemischen Natur, seiner Bedeutung bei der Brotbereitung und endlich mit dem Einfluſs des Klimas auf den Klebergehalt und das Entstehen glasigen, bezw. mehligen Weizens beschäftigen. Die näheren Einzelheiten lassen sich im Auszug nicht wiedergeben. Vf. empfiehlt, bei vergleichenden Beatst. den mit W. angerührten Teig gleichmäfsig lange stehen zu lassen, da der Kleber längere Zeit zu seiner Hydratisierung braucht, und nicht den feuchten, sondern den getrockneten Kleber zur Wägung zu bringen. Vf. vertritt die Ansicht, daſs das *Gliadin* nur ein Hydrat des *Glutenins* ist, und daſs möglicherweise die übrigen Kleberbestandteile sich nur durch ihren Gehalt an O und Hydratwasser voneinander unterscheiden. (J. f. Landw. **51**. 139—61. Ung.-Altenburg. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

P. Welmans, *Puderkakaofälschung.* Die Verfälschung von Puderkakao mit

fein gemahlenen Schalen u. die Technik der Herst. dieses Fälschungsmittels scheint immer weitere Kreise zu ziehen. Von Belgien her angebotener, fein zermahlener, angeblich reiner Kakaoabgang hatte 8,88% Fett, 7,24% Mineralbestandteile mit 0.64% Sand. Die M. fühlte sich beim Reiben zwischen den Fingern hart u. spröde an, etwa wie gemahlener Zimt. Bei der FILSINGER'schen Schlämmethode wurden von 5 g nur 2 g Schlämmrückstand erhalten. Vf. fürchtet, dafs die quantitative Best. dieses Fälschungsmittels kaum zu überwindende Schwierigkeiten bieten wird. (Z. öffent. Ch. **9**. 162—63. 30/5. [15/4.] Köln.) WOY.

Georg Schuftan, *Gefärbtes Poliermehl.* Vf. hat Hirsepoliermehl beobachtet, welches eine besonders schöne gelbe Farbe zeigte Das Mehl erwies sich als mit Curcuma gefärbt. Nach dem Auszug mit Ä. ist es völlig weifs und wird wahrscheinlich auf diese Weise altes Poliermehl für gutes und frisches untergeschoben. (Z. öffent. Ch. **9**. 179. 30/5. [18/4.] Breslau.) WOY.

Medizinische Chemie.

A. Calmette, *Über die Absorption von Tetanusantitoxin durch Wunden; immunisierende Wirkung von trockenem, beim Verbande tetanogener Wunden als Streupulver benutztem Antitetanusserum.* Ausgehend von der Erfahrung, dafs Meerschweinchen gegen die Wirkung des Tetanusgift geschützt sind, wenn die als Eingangspforten dienenden Wunden zuvor mit fein gepulvertem, trockenem Antitetanusserum bestreut wurden, hat Vf. untersucht, ob auch durch nachträgliches Bepudern bereits infizierter Wunden Immunisierung erzielt wird. Es ergab sich, dafs das Auftragen des getrockneten Antitetanusserums auf die infizierten Wunden den Eintritt der Infektion zu verhindern vermochte, wenn es nicht später als 6 Std. nach der letzteren erfolgte. Vff. hofft deshalb, dafs die Benutzung des trockenen Antitetanusserums als Streupulver zum Verbinden tetanusverdächtiger Wunden für die Medizin, spez. die Kriegschirurgie grofse Bedeutung erlangen werde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1150—52. 20/5.) BURIAN.

P. Erdmann und **H. Winternitz**, *Über das Proteïnochrom, eine klinisch und bakteriologisch bisher nicht verwertete Farbenreaktion.* Nach WINTERNITZ (Ztschr. physiol. Ch. **16**. 460; C. **92**. II. 178) entsteht beim tiefen Zerfall der Eiweifsstoffe ein chemisch noch unbekannter Körper, der mit Chlor oder Brom einen rotvioletten Farbstoff liefert, das Proteïnochrom. Derselbe ist eine Verb. des von STADELMANN mit dem Namen *Proteïnochromogen* bezeichneten Eiweifszerfallprod. mit den genannten beiden Halogenen. Andere Bezeichnungen sind „Bromkörper" u. „*Tryptophan*". Dieser (schon seit 1831) bekannte Farbstoff entsteht bei der Pankreasverdauung (Enzymwirkung) oder durch Bakterienzers. (Eiweifsfäulnis). Nach den Vff. verhindert der geringste Überschufs von Br die Farbenrk., wenn der Proteïnochromkörper nur in geringer Menge vorhanden ist. Besser ist gesättigtes, möglichst frisch bereitetes Chlorw. und Versetzen der Proben vor dem Chlorzusatz mit Essigsäure. Da das Proteïnochrom zugleich mit Leucin und Tyrosin entsteht, so ist die Farbenrk. zugleich ein Zeichen für die Ggw. dieser Amidosäuren.

Bei der Magenverdauung tritt unter n. Verhältnissen nach den sogenannten Probemahlzeiten keine Proteïnochrombildung auf, ebensowenig wie bei pathologischen Fällen maligner Natur. Bei akuten Magenerkrankungen (Carcinom) war sie anzutreffen. Ihr Auftreten hängt mit bakteriellen und fermentativen Zersetzungsvorgängen im Mageninhalt zusammen. Eine ganze Anzahl Bakterien, auch pathogener Art, vermag den Proteïnochromkörper aus Pepton zu bilden; z. B. Cholera-, Typhus-

bacillen. Da das Bakterium coli in 5%iger Peptonbouillon Indol, aber kein Proteïnochrom erzeugt, wogegen Typhusbacillen kein Indol, wohl aber das letztere vom zweiten Tag ab bilden, so läfst sich die Farbenrk. mit Cl in essigsaurer Lsg. zur Differenzierung der beiden Bakterienarten verwerten. Proteïnochrom erzeugende Bakterien sind aufserdem die Bacillen der Schweineseuche, der Pneumonie (FRIEDLÄNDER'sche Bacillen), der Bac. acidi lactici und die Rotzbacillen. (Münch. med. Wchschr. **50**. 982—85. 9/6. Med. Univ.-Klin. Halle.) PROSKAUER.

G. Klemperer, *Die Messung des Harnfarbstoffs und ihre diagnostische Verwertbarkeit.* Vf. beabsichtigt, die von der Niere in der Zeiteinheit ausgeschiedene Farbstoffmenge als Mafsstab der Nierenfunktion zu verwerten. Hierfür kommt für den n. Harn nur das *Urochrom* in Betracht, während die anderen im n. Harn in Spuren und nur in gewissen pathologischen Zuständen vermehrt vorkommenden Farbstoffe (Urobilin, Uroerythrin, Uroroseïn, Hämatoporphyrin) für diesen Zweck gleichgültig sind. Ihre Ggw. im Harn ist an ihren Absorptionsspektren zu erkennen; die Lsg. des Urochroms ist für alle Strahlen des Spektrums gleich durchlässig. — Bequemer als das Verf. von GARROD zur *Darst. des Urochroms* (Sättigen des Urins mit $(NH_4)_2SO_4$ und Ausziehen der Lsg. mit A.) ist die Behandlung des Harns mit fein gepulverter Tierkohle bis zur Farblosigkeit, Waschen der letzteren mit W.; wobei nur Indikan gel. wird, Trocknen und Extraktion mit A. Das alkoh. Extrakt wird nach GARROD weiter behandelt, indem man den A. im Vakuum bei 40° abdestilliert, den Rückstand mit W. aufnimmt, wiederholt mit $(NH_4)_2SO_4$ sättigt, wieder mit A. auszieht u. das Urochrom mit Ä. fällt. Dasselbe bildet ein braunes, an der Luft zerfliefsendes Pulver, in W. ll., mit 4,2% N. Die Lsgg. des Urochroms werden zur Best. seiner Menge mit Lsgg. von Echtgelb G verglichen. Wenn man 0,1 g dieses Farbstoffs in 1 l W. l., 5 ccm davon auf 90 ccm bringt, so entspricht die hellgelbe Färbung der von einer 0,1%igen Urochromlsg. hervorgerufenen Farbentönung u. -stärke. Stärkere Konzentrationen davon können nicht verwendet werden. Die kolorimetrische Schätzung wird in planparallelwandigen Glascylindern vorgenommen, deren Wandungen gleiche Stärke und Entfernung voneinander haben. Das Verf. ist für alle Harne verwendbar, die keine Absorptionsstreifen im Spektrum zeigen.

Das Urochrom wird als ein direkter Abkömmling des Blutfarbstoffs von der Niere selbst gebildet; es diffundiert in konz. Lsg. gegen fliefsendes W. nicht. Bei 9 Nierengesunden betrug die tägliche Ausscheidung von Urochrom 0,8—2,7 g, sie wechselt bei den einzelnen Individuen, jedoch ging die Schwankung nicht über 0,6 g pro Tag hinaus. Die Diät beeinflufst die Menge nicht. (Berlin. klin. Wchschr. **40**. 313—16. Berlin. Inst. f. med. Diagnostik.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

C. Kippenberger, *Pharmazeutisch-chemische Präparate.* Bericht über Neuerungen in ihrer Darstellung aus dem Jahre 1902. (Chem.-Ztg. **27**. 467—75. 16/5.) WOY.

E. Beuttner, *Wertbestimmung von Extractum Hydrastis fluidum.* Bei der Nachprüfung der von C. C. KELLER, O. LINDE und dem D. A.-B. IV angegebenen Verff. zur quantitativen Best. des Hydrastingehaltes des Fluidextraktes konstatierte Vf., dafs die beiden letztgenannten Methoden zur Wertbest. hochprozentiger Extrakte unbrauchbar sind, und zwar deshalb, weil die dort verwendete Äthermenge eine zu geringe ist und das Hydrastin auf die Dauer nicht in Lsg. zu halten vermag. Besonders bei der Vorschrift des D. A.-B. sind alle Vorbedingungen für die Aus-

scheidung von Hydrastin — höchste Konzentration und langes Stehenlassen — gegeben. Ferner ist bei der Methode des D. A.-B. die Art des Eindampfens des Extraktes und das Filtrieren der Ätherlsg. durch Papier unpraktisch. Vf. schlägt infolgedessen vor, die Best. wie folgt auszuführen: 8 g Fluidextrakt dampft man in einem Kolben von etwa 200 ccm Fassungsvermögen auf dem Wasserbade auf 3 g ein, verd. den Rückstand mit 10 ccm W., setzt 70 g Ä., 10 g PAe. und 5 g NH_3 zu und schüttelt die Mischung 3 Minuten lang kräftig durch. Nach eingetretener Klärung gießt man 60 g der Ätherschicht durch einen Bausch entfetteter Watte in einen Scheidetrichter, schüttelt den Ä. mit einer Mischung von 5 ccm verd. HCl und 5 ccm W. aus, wäscht ihn noch zweimal mit 5 ccm angesäuertem W. nach, versetzt die vereinigten, sauren Auszüge mit 60 g Ä. und 5 g NH_3, schüttelt die Mischung während 5 Minuten häufig und kräftig um, gießt von der klaren Ätherlsg. 50 g durch Watte in einen gewogenen Kolben, destilliert den Ä. ab und trocknet den Rückstand bei 100°. Das Gewicht des letzteren soll wenigstens 0,1 g betragen.

Diesen Rückstand benutzt das D. A.-B. zu einer Identitätsrk. auf Hydrastin, die in der Oxydation des letzteren zu dem in W. mit blauer Fluoreszenz l. Hydrastinin besteht. Nach Ansicht des Vf.'s ist die Menge W., in der das Hydrastin zu lösen ist, zu gering bemessen und von 10 auf 30 ccm zu erhöhen, weil die Fluoreszenz in konz. Lsg. weniger deutlich ist. — Mit der Forderung eines Minimalgehalts von 2% Hydrastin dürfte eher zu wenig als zu viel verlangt werden. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **41**. 242—47. 23/5. Basel.) DÜSTERBEHN.

Edmund Weis, *Über die Wertbestimmung von Radix Ipecacuanhae.* Vf. hat unter Zugrundelegung des KELLER'schen Verf. und unter Berücksichtigung der Arbeit von FRERICHS und DE FUENTES TAPIS (Arch. der Pharm. **240**. 390; C. **1902**. II. 967) folgende vereinfachte Wertbestimmungsmethode zur Aufnahme in die Pharm. Austr. VIII. vorgeschlagen. 6 g fein gepulverte Ipecacuanhawurzel übergießt man in einem 150 ccm-Arzneiglase mit 60 g reinem Ä., läßt das Gemisch unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen, gießt den Ä. durch ein Filter ab und gibt das mit auf das Filter geratene Pulver in das Glas zurück. Man setzt jetzt wiederum 60 g Ä. und außerdem 5 ccm NH_3 zu, läßt das Gemisch unter häufigem Umschütteln eine Stunde stehen, gibt 10 ccm W. hinzu, gießt 40 g der klaren äth. Lsg. in ein gewogenes Kölbchen, verdunstet den Ä. auf dem Wasserbade, trocknet und wägt. Durch Multiplikation des ermittelten Gewichts mit 25 erhält man den Alkaloidgehalt in %. (Z. Österr. Apoth.-V. **41**. 621—24. 23/5. 653—61. 30/5. Wien. Pharmakol.-pharmakogn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Kunz-Krause, *Wissenschaftliche Beiträge zur praktischen Pharmazie. II. Über eine spontane Ausscheidung von kristallisiertem Calciumtartrat aus Vinum Colchici.* (Pharm. Centr.-H. **44**. 315—19. 29/5. — C. **1903**. I. 1431.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Kresulfol* ist ein Gemisch aus 1 Tl. Kresol und 2 Tln. konz. H_2SO_4. — *Nafalan* ist nicht identisch mit Naftalan, sondern ein Konkurrenzprod. des letzteren. — *Sanosin*, ein von Prof. SOMMERFELD und Dr. DANELIUS empfohlenes Mittel gegen Lungentuberkulose, besteht aus Eukalyptusblättern, Schwefel und Kohle. — *Phosphatine Dr. Roth*, ein Nährmittel, enthält 15,72% N-Substanz, 9,78% Fett, 14,29% Stärke, 3,63% Mineralstoffe (darunter 1,90% Phosphorsäure und 0,81% Kalk), 49,50% Zucker, 0,27% W. und 0,8% Zellulose. — *Serthymin* ist ein 20% Zucker enthaltendes Extr. thymi duplex, ein Mittel gegen Keuchhusten, Bronchial- u. Kehlkopfkatarrh. — *Subkutin* ist p-phenolsulfosaures Anästhesin (p-phenolsulfosaurer p-Amidobenzoesäureäthyl-

ester), ein weifses, kristallinisches Pulver, F. 195,6°, l. zu 1% in k. W., zu 2,5% in W. von Körpertemperatur, eignet sich nach BECKER zu subkutanen Injektionen u. Infiltrationen. — *Ichthyolidin* (Piperazinum thiohydrocarburosulfonicum) wird das Piperazinsalz der Ichthyolsulfosäure genannt, ein braunschwarzes, in W. unl., in alkal. Fll. l. Pulver von geringem Geruch u. Geschmack. Enthält 15% Piperazin und 16% Schwefel. — *Multitoxin* nennt J. AULDE eine Mischung aus 10 Tln. Alexinen, 1 Tl. Formalin und 19 Tln. h. W., welche bei Tuberkulose subkutan angewendet werden soll. Unter Alexinen sind die sog. EHRLICH'schen Komplementkörper des Tuberkuloseserums zu verstehen, d. h. diejenigen Teile, welche die Bacillen aufzulösen vermögen. — *Niéraline* ist Adrenalin, bezw. Suprarenin französischer Herkunft. — *Velopurin* ist eine Salbengrundlage, die durch Auflösen von 60—150 g Ölseife in 1000 ccm 96%ig. A., Filtrieren der Lsg. und Verreiben derselben mit 50—100 g Olivenöl hergestellt wird. — *Apolysin* ist nach ANSELMINO das Monophenetidid der Akonitsäure + 1 Mol. Kristallw., *Citrophen* das Monophenetidincitrat. — *Laktagol* ist ein trocknes Extrakt aus dem Baumwollsamenmehl u. bewirkt eine Vermehrung der Milchsekretion. — Folgende neue Hg-Verbb. sind von L. JULIEN und F. BERLIOZ dargestellt worden: *Quecksilberammoniumkakodylat*, $AsO(CH_3)_2ON_2Hg$, graues, in W. ll. Pulver mit 56% Hg. — *Quecksilberammoniumchlorid*, $HgCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$, enthält 53% Hg. *Quecksilberoxychlorid*, $HgO \cdot 2\,HgCl_2$, wl. in W., l. in NH_4Cl-Lsgg., enthält 79% Hg. *Quecksilberoxydammoniak*, durch Auflösen von gelbem HgO in einer h. Lsg. von 5 Tln. NH_4Cl; die Lsg. koaguliert Eiweifs nicht. (Pharm. Ztg. **48**. 405. 20/5. 414. 23/5. 435—36. 30/5. 448—49. 3/6.) DÜSTERBEHN.

Carl Arnold und **Curt Mentzel**, *Zur Untersuchung von Kresolseifenlösungen.* (Vgl. C. **1903**. I. 784.) Eine Entgegnung auf die Ausführungen SCHMATOLLA's (Pharm. Ztg. **48**. 288; C. **1903**. I. 1156), in denen letzterer die von den Vff. bei der Unters. des Lysols und Lykresols benutzte Methode kritisiert. (Pharm. Ztg. **48**. 403. 20/5. Hannover. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Fr. Seyd, *Lysol und Lykresol.* Vf. kritisiert die von ARNOLD und MENTZEL (Apoth.-Ztg. **18**. 134; C. **1903**. I. 784) ausgeführten Lysol- und Lykresolanalysen und hebt u. a. hervor, dafs die klare Mischbarkeit des Lysols mit Bzn. keineswegs ein Beweis für den geringen Wassergehalt des Lysols sei, da ein Gemisch aus gleichen Vol. Lysol und W. sich mit beliebigen Mengen Bzn. klar und homogen mischen lasse. — Zwecks Ausführung seiner Benzinprobe gibt Vf. 10 g Kresolseifenlsg. und 5 g Petrolbenzin (KAHLBAUM) in einen 150 ccm-Glascylinder und läfst aus einer Bürette unter jedesmaligem, kräftigem Schütteln so lange dest. W. zutropfen, bis die bis dahin klare Mischung trübe bleibt (I. Phase). Bei weiterem Wasserzusatz wird das Gemisch wieder klar, verdickt sich gleichzeitig, wird dann unter Verflüssigung wieder trübe, um endlich endgültig wieder klar zu werden (II. Phase). Die für die beiden Phasen erforderlichen Wassermengen werden unter Berücksichtigung der Temperatur notiert. Die Probe gibt bei Präparaten, die ausschliefslich aus Kresol und Kaliseife bestehen, gute Resultate. (Apoth.-Ztg. **18**. 345. 27/5. Berlin. Emmaus-Apotheke.) DÜSTERBEHN.

Otto Schmatolla, *Zur Untersuchung von Kresolseifenlösungen.* Eine Erwiderung auf die von ARNOLD u. MENTZEL (C. **1903**. I. 784) an der vom Vf. für die Wertbest. von Kresolseifenlsg. vorgeschlagenen Methode (Pharm. Ztg. **47**. 978; C. **1903**. I. 259) geübten Kritik. (Pharm. Ztg. **48**. 434—35. 30/5. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Warth und **F. J. Warth**, *Die Zusammensetzung des indischen Laterits.* VF. teilen 23 Analysen der dem Bauxit ähnlichen indischen Mineralien mit. (Chem. News **87**. 256—58. 29/5. Tübingen und London.) Woy.

Edwy G. Clayton, *Kohlenhaltiger Schiefer aus Argentinien.* Zwei Proben eines C-haltigen Schiefers der Provinz Roja hatten je D. 1,57—1,75, enthielten Feuchtigkeit 1,69—1,74%, flüchtige verbrennliche Substanz 20,1—17,1%, nichtflüchtige Kohle 33,9—30,3%, Asche 44,4—59,9%, flüchtigen Schwefel 1,14—0,63%, Schwefel in der Asche 0,35%. Heizwert nach Thompson bestimmt 3300—2750 Kalorien. (Chem. News **87**. 258—59. 29/5. [9/5.] London.) Woy.

F. Zambonini, *Kristallographisches über den Epidot.* Der kristallographischen Spezialunters. (S. 1—21) werden S. 70 folgende Analysen angefügt: 1. Epidot von Rocca Rossa, sehr dunkel. Fe nur als Ferrisalz. Die Zus. ist eine Mischung des Aluminiumsilikats, $H_2Ca_4Al_6Si_6O_{26}$, mit 30% Eisensilikat, $H_2Ca_4F_6Si_6O_{26}$. — 2. Epidot vom Montagne des Chalanches, Mischung des Aluminiumsilikats mit 25% Eisensilikat.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	H_2O	Summe
37,66	23,22	13,51	23,19	0,33	Sp.	1,95	99,86
38,02	25,58	10,89	23,67	0,31	—	2,05	100,52

(Z. Kristall. **37**. 1—21. 70.) Etzold.

P. v. Sustschinsky, *Beiträge zur Kenntnis des Geikielith, Ilmenits und Hämatits.* Der *Geikielith* von Rakwana auf Ceylon bildet abgerundete Klumpen, ist metallisch schwarz, in dünnen Täfelchen purpurrot durchscheinend und hat schwarzen Strich. Aus drei Spaltungsrichtungen, von denen eine vorzüglich ist, und der deutlich entwickelten Basis ergibt sich der rhomboedrische Charakter (1 : 1,370). Härte 6, D. 3,976. Starke negative Doppelbrechung. Chemische Zus. unten, demnach TiO_2 : (Mg,Fe)O = 1 : 1 mit Überschuſs von Fe_2O_3 wie bei vielen Ilmeniten.

TiO_2	MgO	Fe_2O_3	FeO	Summe
60,000	29,862	6,900	2,028	98,790

(Z. Kristall. **37**. 57—62.) Etzold.

A. N. Winchell, *Notiz über einige Kupfermineralien. Chalkopyrit* (25,15 Cu, 35,79 Fe, 28,85 S, 9,20 SiO_2) und etwas Bornit als dünner Beschlag auf ersterem ersetzten durch Sublimation (nicht durch Schmelzung) die Eisenschiene eines Kalkofens in Montana. (American Geologist **28**. 244—46; Z. Kristall. **37**. 80. Ref. Eakle.) Etzold.

A. S. Eakle, *Mineralogische Notizen. Esmeraldait.* Gelbbraunes, erdiges Material (kieseliger Limonit mit ca. 14% Fe_2O_3) von Esmeralda County, Nevada, enthielt kleine schotenförmige MM. eines schwarzen Minerals. Letzteres ist amorph, kohlschwarz, glasglänzend, gelegentlich bunt angelaufen, an den Kanten durchscheinend, in dünnen Schliffen gelblichrot, sehr spröde und besitzt muschligen Bruch. Härte 2,5. D. 2,578. Strich gelblichbraun. In SS. ll. Vor dem Lötrohr schmilzt es nicht, wird aber magnetisch. Das bei 110° C. weggehende W. wird leicht wieder aufgenommen. Nimmt man in der Analyse bis auf Fe_2O_3 und H_2O alles als Verunreinigungen, so ergibt sich die Formel $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$. D., Härte, Glanz, amorpher Zustand rechtfertigen den besonderen Namen dieses wasserhaltigen Eisenoxyds.

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	SiO_2	Org. Subst.	H_2O bei 110°	H_2O bei Rotglut	Summe
56,14	5,77	3,35	4,49	2,05	1,37	15,94	10,24	99,35

(Bull. Dept. Geol. Univ. of California **2**. 315—26. 1901; Z. Kristall. **37**. 82—86. Ref. EAKLE.) ETZOLD.

H. L. Bowman, *Über das Mineralvorkommen zu Haddam Neck in Connecticut.* Pegmatitgänge weisen folgende Mineralien auf: Grünen und roten Turmalin, Albit, Mikroklin, grünen und rosaen Apatit, braunen Flufsspat, Beryll, Quarz, Cookeït, lilaen Lepidolith, farblosen, grünlich weifsen und faserig rosaen Muskovit, grünen Flufsspat, Mikrolith u. Columbit. Der rosarote, faserige *Muskovit* bildet Schichten auf den aus Lepidolith und grünlich weifsem Muskovit bestehenden Säulen. Die Fasern liegen parallel der Säulenlängsrichtung und sind quer dazu vollkommen spaltbar. Die Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3(+ FeO)	MnO	K_2O	Na_2O	Li_2O
46,28	36,86	0,97	Sp.	10,63	1,41	0,26

P_2O_5	F	H_2O	Summe	O = F.	Summe
0,09	0,377	4,38	101,257	0,158	101,099

Die Spaltplättchen erweisen sich u. Mkr. als aus lauter rhombischen Täfelchen zusammengesetzt. (Z. Kristall. **37**. 97—119.) ETZOLD.

T. L. Watson, *Über die Bauxitlager von Georgia und deren chemische Zusammensetzung und Entstehung.* Der Bauxit kommt im Dolomit begleitet von Gibbsit, Halloysit, Kaolinit, Limonit, Psilomelan und Pyrolusit vor. Nach der Analyse ist $Al_2O_3 : H_2O$ beinahe 1 : 3, also die Formel $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Die vorherrschende Struktur ist pisolithisch, wobei die Zus. der Pisolithe von der der Matrix ziemlich abweicht. Die Entstehung erklärt HAYES folgendermafsen: Unter dem Kalkstein liegen Tonschichten mit viel Pyrit. Bei der Oxydation des letzteren durch eindringendes W. entsteht H_2SO_4, die mit dem Ton Alaun und Al-Sulfat bildet. Diese Al-Salze werden in Lsg. nach oben geführt u. durch den Kalkstein zersetzt, wobei Kalksulfat und Al-Hydroxyd entsteht. Das letztere sammelt sich als gelatinöser Nd. in der Nähe der Quelle u. erhält durch deren Sprudelbewegung die konzentrische Struktur.

Al_2O_3	H_2O	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Summe
61,92	30,61	2,68	3,54	0,82	99,57

(American Geologist **28**. 25—45; Z. Kristall. **37**. 79—80. Ref. EAKLE.) ETZOLD.

H. Buttgenbach, *Die Boratlager der „Salinas grandes" in Argentinien.* Die Lager befinden sich an der Grenze gegen Bolivien u. Chile in einem 1000 qkm grofsen, 3500 m hoch gelegenen Becken. Letzteres ist 30 cm dick mit NaCl bedeckt, in dessen peripheren Schichten sich die Boratzone mit Colemanit, Pandermit, Borocalcit, Hayesin und Boronatrocalcit vorfindet. Vf. hält den Pandermit für eine kompakte Varietät des Colemanits und den Borocalcit für identisch mit dem Hayesin. Der für monoklin erklärte Boronatrocalcit entsprach leidlich der Formel $B_5O_9CaNa \cdot 8H_2O$. Im Sommer steht das Becken unter W., alsdann sollen sich die Borate in Boronatrocalcit umwandeln und eine Anreicherung an letzterem stattfinden. (Ann. de la Soc. géol. de Belg. Lüttich 1900—1901. **28**. M 99 — M 116; Z. Kristall. **37**. 175—76. Ref. STÖBER.) ETZOLD.

A. Macco, *Die nutzbaren Bodenschätze der deutschen Schutzgebiete.* (Schlufs von C. **1903**. I. 663—64.) An mehreren Stellen in Deutsch-Südwestafrika ist

typischer Blue-ground nachgewiesen worden, bei Berseba wurde in demselben auch ein ansehnlicher Diamant gefunden. Von Petroleum und Salz des nämlichen Gebietes verspricht man sich zur Zeit nichts, dahingegen scheint mehrorts Marmor in für die Innenarchitektur vorzüglich geeigneter Qualität vorzukommen. — In Deutsch-Ostafrika ist für Gold im Schwemmland eine Konzession verliehen worden, doch sind genauere Angaben über dasselbe sowie über das an primärer Stätte gefundene Gold noch nicht möglich. Die Vorkommen von Kupfer- und Eisenerzen scheinen hier keine Bedeutung zu besitzen. Die Steinkohle findet sich am Kiwira-Ufer in entschieden bauwürdigen Mengen z. T. als Fettkohle. Bezüglich der Graphitlager haben sich die mehrfach erweckten Hoffnungen als unberechtigt herausgestellt. Von heifsen Quellen entspricht die von Madjiya-Weta einem milden Karlsbad, andere vom Tagllalasee entsprechen chemisch aufserordentlich dem Karlsbader Sprudel. Die Schwefeltherme bei Wingayóngo ähnelt denen der Herkulesbäder bei Mehadja, die bei Amboni westlich von Tanga gleicht denen von Aachen. Kalk findet sich als Sinter bei den Thermen und als Stein nur an der Usambarabahn westlich von Tanga. Schöner Glimmer, in 1 cm starken Platten noch gut durchscheinend und im ganzen sehr fest, scheint im Ulugurugebirge in Pegmatiten bequem und reichlich gewonnen werden zu können. Gute Ausbeute versprechen auch die Hornblendegneifse von Namaputa an Granaten, sowie schliefslich die Sande von Ntimbulimbui, Kitama, Usaramo und Saadani an sulfossilem zu feinsten Lacken tauglichem Kopal. — In Kaiser Wilhelmsland wurden zwei Konzessionen zur Gewinnung von Seifengold verliehen, von gröfserer Bedeutung vielleicht aber ist, dafs ein im Kabenaufluís gefundener Basaltblock einen Platingehalt von 42 g auf 1000 kg besafs. — Auf den Purdyinseln wurden Phosphate mit einem Gehalt von 79,8 % phosphorsaurem Kalk nachgewiesen. — Auf der Moleinsel wurden Phosphate bereits gewonnen, waren aber schwer zu verschiffen. — Die Marschallinsel Nauru ist oberflächlich bis auf den 300 m breiten Küstenstreifen ganz mit Phosphaten bedeckt, so dafs bei nur 1 m Mächtigkeit hier 40000000 Tonnen, die über 40 % Phosphorsäure führen, vorhanden sind. — Die Phosphate der Palauinseln enthalten 20—29 % Phosphorsäure. — In Kiautschou kommen wahrscheinlich Gold, Diamanten, Eisen etc. vor, man ist aber bisher blofs der Kohle nachgegangen, deren Abbau sich zwei deutsche Gesellschaften zum guten Teil gesichert haben, und die erfreulicherweise die beste japanische Kohle übertrifft und sich der westfälischen nähert. (Zeitschrift für praktische Geologie **11**. 193—202.) ETZOLD.

B. Simmersbach, *Das Steinkohlenbecken von Heraklea in Kleinasien.* Vf. gibt eine alle seitherigen Bohrungen, Aufschlüsse und chemischen Unterss. berücksichtigende Darst. des Steinkohlenbeckens, welches bei Heraklea beginnend, sich mindestens 150 km weit längs des Schwarzen Meeres nach dem Inneren Kleinasiens zu erstreckt. Die Kohle ist im allgemeinen eine Fettkohle mit hohem Bitumengehalte und verspricht für die Zukunft viel, da die Bagdadbahn geplant ist, und reiche Metallschätze der Erschliefsung harren. (Zeitschrift für praktische Geologie **11**. 169—92.) ETZOLD.

H. D. Campbell und **Jas. Lewis Howe**, *Meteoreisen von Augusta Co., Virginia.* Um zu ermitteln, ob der betreffende, 1870—1871 für die Lee University erworbene Meteorstein von demselben Fall herrührt wie der He-haltige „Staunton"-Meteorit, wurde derselbe eingehend analysiert. Die Zus. des unoxydierten Steines ist nach WHITFIELD: 91,38 Fe, 7.69 Ni, 0,6 Co, 0,07 Cu, 0,16 P, 0,006 S, 0,05 C, 0,04 Si. Durch RAMSAY wurde eine Unters. auf eingeschlossene Gase vorgenommen und die Anwesenheit von Methan (oder höheren KW-stoffen) und A festgestellt; He schien in Spuren vorhanden zu sein. Die Zus. weicht in geringem Mafse von der der be-

kannten Stücke des Stauntonfalles ab, so daſs eine Identität nicht sicher nachweisbar ist. Die ziemlich stark abweichenden Ätzfiguren können zur Annahme anderweiter Herkunft führen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **15**. 469—71. 19/6. Lexington. Washington-Lee Univ.) MITTASCH.

Analytische Chemie.

E. Dowzard, *Ein neuer Kohlensäurebestimmungsapparat.* Der App. (Fig. 2) zeichnet sich dadurch aus, daſs er eine mehrfache Trocknung der *Kohlensäure* und einfache Handhabung gestattet, wenn es sich darum handelt, CO_2 durch Gewichtsverlust zu bestimmen. In das Entwicklungsgefäſs ist das Röhrchen *G* so eingeschmolzen, daſs seine Öffnung *F* in den Hals mündet. Der Raum *D* des Mittelstücks wird etwa zur Hälfte mit konz. H_2SO_4 gefüllt und die Glasperlen *B* wurden auf den perforierten Boden gelegt. In den Hohlraum des Oberteils gibt man zu oberst etwas Watte und dann granuliertes Chlorcalcium, das durch einen Asbestpfropfen festgehalten wird. Die Glaskugel *A* dient zum Abschluſs der Luft. Nachdem man das zu untersuchende Carbonat in das Entwicklungsgefäſs gebracht und etwas angefeuchtet hat, setzt man die beiden oberen Teile so auf, daſs die untere Öffnung des Mittelstücks nicht mit der Öffnung korrespondiert, füllt die verd. S. in den Raum *E* und verschlieſst seine obere seitliche Öffnung mit dem Stopfen *C*. Man wägt den ganzen App., läſst durch Drehen des Mittelteils die verd. S. zum Carbonat treten, kocht schlieſslich auf, verdrängt die CO_2 durch trockne Luft und wägt nach dem Erkalten. Der App. gibt genaue Resultate. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 456 bis 457. 30/4. [25/3.*] Bezirksverein Liverpool.) RASSOW.

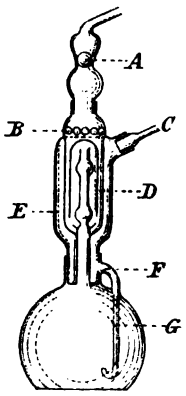


Fig. 2.

F. Schreiber, *Apparat zur Untersuchung von Grubengas.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 534—35. — C. **1902**. II. 487.) ALEXANDER.

A. W. Bosworth, *Bürette und Normallösungen zur Bestimmung von Stickstoff nach der Kjeldahlschen Methode.* Für die Best. von N nach KJELDAHL empfiehlt Vf. zur Vermeidung aller Rechnungen folgende Ausführungsweise: Es wird 1 g Material angewendet, das entstandene NH_3 in 8 ccm $^1/_2$-n. H_2SO_4 aufgefangen und mit $^1/_{14,04}$-n. Alkali (oder NH_3) titriert. Als Bürette dient eine 100 ccm-Bürette, die vom unteren Ende beginnend in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Die Bürette wird bis zur Marke 56,16 mit der Alkalilsg. gefüllt und titriert. Die abgelesene Zahl, durch 10 dividiert, gibt den Prozentgehalt an N. Enthält die Substanz mehr als 5% N, so werden nur 0,5 g Substanz angewendet und das Resultat mit 2 multipliziert, oder es wird mehr $^1/_2$-n. H_2SO_4 vorgelegt und für jedes ccm S. 7,02 ccm Alkali mehr in die Bürette gefüllt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 535—37. Mai. Lab. of the Agricult. Exp. Station of the R. I. Coll. of A. and M. Arts.) ALEXANDER.

H. Matthes und **F. Müller**, *Über die Untersuchung des Milchserums mit dem Zeiss'schen Eintauchrefraktometer.* Vff. beschreiben die Einrichtung des ZEISS'schen Eintauchrefraktometers in seiner neuesten Form, bei welcher der in die Fl. eintauchende Teil ganz aus Glas besteht. Er ist für Fll. anwendbar, deren Brechungsindex innerhalb der Werte $n_D = 1{,}32539$—$1{,}36640$ liegt, und gestattet Ablesungen mit einem Maximalfehler von $\pm 3{,}7$ Einheiten der 5. Dezimale. Das Instrument

läßt schon geringe Wasserzusätze zu Milch mit Hilfe der Serumprüfung erkennen. 10% Wasserzusatz gaben bei 17,5° Differenzen von durchschnittlich 2,5—2,6 Skalenteilen. (Z. öffent. Ch. **9**. 173—78. 30/5. [20/5.] Jena. Inst. f. Pharm. und Nahrungsmittelchemie der Universität.) Woy.

Hans Alexander, *Gasmessung und Gasanalyse.* Bericht über Fortschritte der Gasometrie im Jahre 1902. (Chem.-Ztg. **27**. 547—53. 10/6.) Woy.

Carl Oppenheimer, *Über die Reduktion von Stickoxyd durch alkalisches Pyrogallol.* Zur *Gewinnung von reinem Stickoxyd* übergießt man Kupferdrehspäne mit einem k. Gemisch gleicher Teile HNO_3 der D. 1,4 und W., läßt das Gas von einer Lsg. von 100 g Ferrosulfat in 200 g k. W. absorbieren und treibt es dann durch gelindes Erwärmen wieder aus. — Auf die Abwesenheit beigemischten Stickstoffs prüft man in der Art, daß man 25 ccm desselben über Hg mit reinem O mischt, das entstandene NO_2 durch Alkali bindet und den O durch Pyrogallol absorbiert; der dann nach 24 Stdn. etwa noch vorhandene Gasrest besteht aus N. — Bringt man in das über Hg befindliche Stickoxyd mit stark alkal., konz. Pyrogallollsg. getränkte Papierkugeln, so wird ein Teil des Gases rasch absorbiert; nach 24 Stdn. erscheinen die Kugeln tief dunkelbraun, und das restierende, völlig geruchlose Gas hat sich auf ein konstantes Vol. reduziert. — Durch das alkal. Pyrogallol werden etwa 20% des NO unter B. von Nitrit und anderen Prodd. absorbiert, der Rest wird zu 96% zu *Stickoxydul* und zu 4% zu *Stickstoff* reduziert. Da letztere Rk. quantitativ verläuft, kann das Verf. zur Unters. stickoxydhaltiger Gasgemische verwertet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1744—48. 20/6. [15/5.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) Stelzner.

C. B. Williams, *Methoden zur Bestimmung von Gesamt-Phosphorsäure und Kali in Böden.* Auf Grund einer Prüfung der bisher angegebenen Methoden empfiehlt Vf. folgende Arbeitsweisen für die Best. von P_2O_5 und K_2O in Böden.

1. Best. der Gesamt-Phosphorsäure. 5 g der gesiebten Probe (Durchmesser der Sieböffnungen 0,5 mm) werden zur Zers. der organischen Substanz verascht und dann dreimal mit HF auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, nach neuem Zusatz von S. wird mit einem Platindraht gerührt. Der Rückstand wird mit 10 g Na_2CO_3-K_2CO_3-Gemisch im Achatmörser fein gepulvert und über dem Gebläse unter vorsichtiger Steigerung der Temperatur geschmolzen. Platinschale und Inhalt werden in einem Becherglase mit HCl (1 : 1) überdeckt, auf dem Wasserbade digeriert, bis sich die M. vollkommen von der Schale abgelöst hat, diese entfernt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann bei 110° 4—5 Stunden lang getrocknet. Der Rückstand wird mit verd. HCl aufgenommen, 20—30 Minuten lang auf dem Wasserbade digeriert, SiO_2 abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit genügend HNO_3 versetzt, um alle HCl in Freiheit zu setzen, und die Lsg. auf ca. 40 ccm eingedampft. Die überschüssige HNO_3 wird mit NH_3 neutralisiert, 10—12 g Ammoniumnitrat und nach dem Abkühlen 30 ccm frisch filtrierte Molybdänlsg. zugesetzt, durch Schütteln in einer Wagner'schen Maschine P_2O_5 gefällt und volumetrisch bestimmt. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 8; C. **1901**. I. 854.)

II. Best. von K_2O. 4 g der Probe werden in einer Platinschale mit verd. H_2SO_4 (1 : 1) versetzt, die überschüssige S. durch vorsichtiges Erhitzen über einer kleinen Flamme entfernt. Dann wird fünfmal mit 2—3 ccm HF unter zeitweisem Rühren mit einem Platindrahte auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das letzte Mal wird das fast trockene Gemisch mit 1 ccm verd. H_2SO_4 versetzt und das Erwärmen fortgesetzt, bis alle HF und W. entfernt sind, dann wird über einer

kleinen Flamme erhitzt, bis kein SO_3 mehr entweicht. Nun werden 20 ccm mit HCl schwach angesäuertes W. zugefügt und unter zeitweisem Rühren auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens eingedampft. Der gesamte Inhalt der Schale wird dann in eine 200 ccm-Flasche gebracht, auf dem Wasserbade nahezu zum Sieden erhitzt und eine zur Fällung von Fe, Al, Ca genügende Menge NH_3 und Ammoniumoxalat (ca. 2 ccm) zugesetzt. Während des Abkühlens wird einige Male geschüttelt. Dann wird auf 200 ccm aufgefüllt und die 2 g der Probe entsprechende Menge in eine Porzellanschale filtriert, auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne eingedampft, durch vorsichtiges Erhitzen über einer kleinen Flamme vollständig zur Trockne gebracht und zur Entfernung der NH_4-Salze gelinde geglüht. Der Rückstand wird mit 10 bis 15 ccm h. W. aufgenommen, mit 3—4 Tropfen HCl angesäuert und filtriert. Im Filtrate wird K_2O mittels H_2PtCl_6 direkt nach der LINDO-GLADDINGschen Methode bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 491—96. Mai. [9/2.] Chem. Lab. of the North Carolina Dep. of Agricult.) ALEXANDER.

J. H. Pettit, *Verbesserte Methode zur Trennung und Bestimmung der Gesamt-Alkalien in Böden.* Bei der offiziellen Methode der „Association of Official Agricultural Chemists" zur Best. der Gesamt-Alkalien wird Fe, Al, P, Mg aus der salzsauren Lsg. durch $Ba(OH)_2$ ausgefällt, aus dem Filtrate Ba und Ca durch NH_3 und Ammoniumcarbonat gefällt und die Fällung nach dem Vertreiben der NH_4-Salze nochmals wiederholt. Vf. fand, daſs auch nach 5—6maliger Fällung mit Ammoniumcarbonat die Lsg. des Rückstandes noch Ba enthält, und empfiehlt deshalb, vor dem Eindampfen der salzsauren Lsg. in einer Platinschale einige ccm Ammoniumsulfatlsg. (75 g im Liter) zuzufügen. Ba wird dabei vollkommen als $BaSO_4$ gefällt und die Alkalien in die Sulfate übergeführt, die über der vollen Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt werden können, ohne daſs Verlust durch Verflüchtigung zu befürchten ist. Nach vollkommenem Eindampfen des Filtrates vom $BaSO_4$ wird auf Rotglut erhitzt, dann 1 g trockenes, gepulvertes Ammoniumcarbonat zugesetzt und von neuem erhitzt, um die event. vorhandenen sauren Sulfate zu zerlegen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 496—98. Mai. [13/2.] Univ. of Illinois. Agricult. Exp. Stat.) ALEXANDER.

M. Monhaupt, *Über Wasseruntersuchung.* Vf. vereinfacht die Methode von PFEIFER (Z. f. angew. Ch. **15**. 198; C. **1902**. I. 895), indem er zur Best. der Härte 100 ccm W. in einem 200 ccm-Kolben nach Zusatz von Methylorange k. mit $^1/_{10}$-n. S. titriert, dann mit einem Überschuſs einer aus $^1/_{10}$-n. NaOH und $^1/_{10}$-n. Na_2CO_3 gemischten Alkalilauge 1—2 Min. kocht, abkühlt, auffüllt u. 100 ccm des Filtrats zurücktitriert. Hierbei wird die temporäre Härte gegenüber Alizarin als Indikator um 0,1 ccm $^1/_{100}$-n. = 0,28° zu niedrig gefunden. Zur Ermittlung von MgO neutralisiert man 100 ccm W. im 200 ccm-Kolben unter Zusatz von Methylorange in der Kälte, kocht zur Vertreibung der CO_2 25—30 Min., fällt CaO durch neutrales Kaliumoxalat, gibt einen Überschuſs obiger Alkalilauge zu, füllt mit CO_2-freiem W. auf und titriert 100 ccm Filtrat unter Zusatz von Phenolphtaleïn. Die Alkalilauge ist auf beide Indikatoren einzustellen. Diese Methode läſst MgO ein geringes zu hoch finden, während bei Anwendung von Alizarin genaue Resultate erhalten werden. Mit der Summe 10 H_t + 1,4 MgO der PFEIFER'schen Formel stimmen aber die Bestst. des Vf.'s genau überein, da sich die Fehler seiner Methode äquivalent ergänzen. (Chem.-Ztg. **27**. 501—2. 27/5.) WOY.

H. Chr. Geelmuyden, *Über die quantitative Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Meerwassers nebst Bemerkungen über kolorimetrische Methoden.* Vf. hat Meerwasser aus dem Christianiafjord mehrere Jahre hindurch auf N-Verbb. geprüft. N_2O_5 u. N_2O_3 wurden mehrfach, aber nicht als ständiger Bestandteil des

Meerwassers gefunden, während NH_3 u. organische NH_3-Derivate nie fehlten. Zur Best. des N_2O_3 arbeitete Vf. die GRIESS'sche Rk. kolorimetrisch aus, wobei aber nötig war, daſs auch das gleiche Meerwasser zur Herst. der Vergleichslsg. benutzt wird. Eine analoge Ausarbeitung der Diphenylrk. zur Best. der N_2O_5 gelang nicht. (Z. anal. Ch. **42**. 276—92. Mai. Christiania.) WOY.

Edmund Knecht und **Eva Hibbert**, *Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.* Im Anschlusse an die frühere Mitteilung KNECHTs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 166; C. **1903**. I. 497) über die groſse Reduktionskraft des Titantrichlorids und dessen Verwendung zur quantitativen Best. von Eisen und Azofarben berichten die Vff. jetzt, daſs dieses Reduktionsmittel auch zur Best. anderer reduzierbarer Körper, insbesondere der Nitro- und Nitrosokörper, vorzügliche Dienste leistet. Zur quantitativen Prüfung der Rk. zwischen den Salzen des Titansesquioxyds und Fe_2O_3 gingen die Vff. vom Kaliumtitanfluorid aus, reduzierten dasselbe nach MARIGNAC mit Zink in einem mit BUNSEN-Ventil versehenen Kolben und setzten nach dem Abkühlen unter gleichzeitiger Einleitung eines CO_2-Stromes eine Eisenoxydsalzlsg. von bekanntem Gehalt zu, bis eine herausgenommene Probe mit Rhodankalium die Eisenoxydrk. gab. Aus den erhaltenen Zahlen folgt, daſs die Rk. zwischen Titansesquioxydsalz und $FeCl_3$ in salzsaurer Lsg. nach der Gleichung: $TiCl_3 + FeCl_3 = TiCl_4 + FeCl_2$ vor sich geht. — Bei der Verwendung des Titantrichlorids als Titrierfl. wurde eine ca. 1%ige Lsg. entweder in der früher beschriebenen Weise oder durch Verd. des käuflichen Prod. mit dem 20fachen Volumen W. hergestellt; es empfiehlt sich, das käufliche Prod. vor dem Verd. kurze Zeit mit konz. HCl zur Vertreibung vorhandener Spuren H_2S zu kochen. Das verwendete W. wird am besten vorher ausgekocht. Die Titrierfl. wird in einer mit Tubulus versehenen Flasche, die mit einer Füllbürette in Verb. steht, aufbewahrt und unter konstanten H-Druck gestellt. Die Lsg. hält sich so lange Zeit, ohne den Titer zu ändern.

Zur volumetrischen Best. des Eisens als Ferrisalz titriert man mit der Titantrichloridlsg. in die Lsg. des Ferrisalzes, bis eine herausgenommene Probe mit Rhodankalium keine Färbung mehr gibt. — Um Ferro- und Ferrisalz in einer Probe zu bestimmen, titriert man zuerst das Ferrosalz in der mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. mit $KMnO_4$ und dann das Gesamteisen mit $TiCl_3$. — Die Methode eignet sich auch für Fälle, bei denen die quantitative Oxydation eines Eisenoxydulsalzes zur Analyse dient, wie bei der Analyse des Kalisalpeters nach der Methode von PELOUZE; auch für die Best. von Chlorsäure im $KClO_3$ erwies sich die Methode als geeignet. —

Best. von Azoverbb. Die Spaltung von Azoverbb. in saurer Lsg. unter Anwendung von Titantrichlorid als Reduktionsmittel erfolgt, wie die Vff. gefunden haben, quantitativ, wobei 4 Mol. $TiCl_3$ auf eine Azogruppe in Rk. treten. Die Methode setzt voraus, daſs der zu unters. Azokörper in W. l. ist oder sich durch Sulfonieren ohne Zers. in eine wasserl. Verb. verwandeln läſst. Wenn die Azoverb. mit HCl keinen Nd. gibt, kann man jene als ihren eigenen Indikator wirken lassen, wodurch der Gang der Analyse ein sehr einfacher ist; bei Azokörpern, die mit HCl unl. Ndd. geben, empfiehlt es sich, einen Überschuſs von $TiCl_3$ anzuwenden und nach vollendeter Reduktion zurückzutitrieren. Zur Prüfung der Methode wurden Phenolazo-β-naphtol, Kristallscharlach 6 R, Benzopurpurin 4 B etc. untersucht.

Best. von Nitrokörpern. Die Reduktion von Nitrokörpern in saurer Lsg. verläuft ebenfalls quantitativ, wobei auf eine Nitrogruppe 6 Mol. $TiCl_3$ in Rk. treten. Die Nitrokörper können nicht als eigene Indikatoren dienen, weshalb für alle Bestst. die indirekte Methode verwendet werden muſste. Es wurden unters. p-Nitranilin, Pikrinsäure, Nitrobzl. etc. — Nitrosoverbb. lassen sich direkt bei 50—60° titrieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1549—55. 23/5. [18/4.] Manchester. Municipal School of Technology.) HÖNIGSBERGER.

Bernhard Fischer, *Weiteres zur Technik der Elastinfärbung.* Methode zur gleichzeitigen Färbung von Fett und elastischen Fasern in mikroskopischen Schnitten. (VIRCHOW's Arch. 517—20. 11/6. Bonn. Pathol. Inst.) BURIAN.

H. Beckurts u. **W. Lehrmann**, *Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Fluor in Wein.* Das von den Vff. empfohlene Verf. ist eine Modifikation der SESTINI'schen Methode (L'Orosi **19**. 153; C. **96**. II. 1008). Der zu prüfende Wein wird mit Soda alkal. gemacht, erhitzt, mit h. $CaCl_2$-Lsg. gefällt, der aus Fluorcalcium und Calciumcarbonat bestehende Nd. scharf getrocknet, mit ausgeglühtem, fein zerriebenem Sand gemischt und diese Mischung in der U-Röhre *C* des l. c. abgebildeten App. wie angegeben durch H_2SO_4 zers., das sich entw. Fluorsilicium in Kaliumfluorsilikat übergeführt und dieses gewogen. Das Verf. läfst sich vereinfachen, wenn man an Stelle der konz. KF-Lsg. dest. W. nimmt. Das W. zers. das Fluorsilicium in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff, welch letzterer gel. bleibt. Die Lsg. wird filtriert, mit einer konz. KCl-Lsg. und 96%ig. A. versetzt und das abgeschiedene Kieselfluorkalium gewogen. Zur Vermeidung jeglichen Verlustes empfiehlt es sich, an das das Hg und W. enthaltende U-Rohr ein weiteres, mit K_2CO_3-Lsg. beschicktes anzuhängen und in diesem die durch das W. etwa nicht absorbierte Kieselfluorwasserstoffsäure zu binden. Diese K_2CO_3-Lsg. darf dann vor dem Zusatz von A. nicht filtriert werden. Sind gröfsere Mengen von Fluorverbb. vorhanden, so wägt man einfach die durch das W. abgeschiedene Kieselsäure. — Nach dem gleichen Verf. wurde auch das Fluor in Bier bestimmt; man tut gut, nach dem Alkalinisieren durch Na_2CO_3 das Bier durch Erwärmen von der überschüssigen CO_2 zu befreien. (Apoth.-Ztg. **18**. 369—70. 3/6. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Paul Liechti und **Ernst Ritter**, *Über die Anwendbarkeit der Schlösing'schen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen.* Vff. haben die Brauchbarkeit der SCHLÖSING'schen Methode zur Best. von HNO_3 in Ggw. organischer Substanzen einer eingehenden Nachprüfung unterzogen und hierbei als organische Substanz Harnstoff, verschiedene Harne, Jauche u. Stallmist, ferner Erde u. Ammoniumsalze verwendet. Die Methode hat sich hierbei als vorzüglich und allgemein verwendbar bewährt. Die Einwürfe von PFEIFER u. THURMANN (Landw. Ver.-Stat. **46**. 1; C. **95**. II. 251) haben sich als durchaus unbegründet erwiesen. Als Entwicklungsgefäfs diente ein SCHOTT'sches 100 ccm-Rundkölbchen, als Gasabschluſs Hg. Das Stickoxyd wurde als solches gemessen. Durchschnittlich verblieb ein unabsorbierter Rest von 0,1 ccm, der vernachlässigt werden kann. Will man einen besonders hohen Grad von Genauigkeit erreichen, so ist es ratsam, wie schon WARINGTON empfiehlt, vor der eigentlichen Best. mit wenig Nitratlsg., Eisenchlorür u. HCl einen Vers. in gewohnter Weise durchzuführen, nur daſs man dabei die entweichenden Gase nicht weiter behandelt. Durch diese Operation wird der App. vollständig von O befreit. Die B. von freiem N konnte niemals nachgewiesen werden. (Z. anal. Ch. **42**. 205—32. Bern. Schweiz. agrikulturchem. Anstalt.) WOY.

N. v. Lorenz, *Über die Unhaltbarkeit der Citratmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasschlacken.* Der BÖTTCHER'sche Vorschlag (Chem.-Ztg. **27**. 247; C. **1903**. I. 936), die citronensauren Auszüge des Thomasmehls vorzuprüfen, ob in ihnen SiO_2 bei der Citratfällung stören könnte, ist umständlich u. unter Umständen nur eine neue Quelle von Differenzen. Vf. tritt wie WOY (Chem.-Ztg. **27**. 279; C. **1903**. I. 994) für ein Verlassen der Citratmethode ein u. Ausarbeitung einer direkten Bestimmungsweise der P_2O_5 als Molybdat. Hierfür kommen zunächst in Betracht die WOYsche Methode oder Vf.s Methode (Landw. Ver.-Stat. **55**. 183;

C. 1901. I. 644). Vf. wiederholt den Vorwurf gegen erstere, dafs das blauschwarze Glühprod. nicht genau $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ sein könne, da es sich in NH_3 mit dunkelblauer Farbe löse, also zum Teil niedere Oxydationsstufen des Mo enthalten werde. Vf.'s Methode ist leider trotz wiederholter Aufforderungen hierzu noch nicht nachgeprüft worden. (Chem.-Ztg. **27**. 495—96. 23/5. Weidlingen bei Wien.) WOY.

Francis O. Taylor, *Perkins Nachweis von Dicarbonaten.* Die PERKINsche Methode zum Nachweis von Dicarbonaten (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 1375; C. **1903**. I. 94) gibt sehr befriedigende Resultate, versagt aber für den Nachweis von Ammoniumdicarbonat, auch kann NaBr oder KBr nicht durch NH_4Br ersetzt werden, da Ammoniumsalze schon in sehr kleinen Mengen die Rk. verhindern. Die Hypochloritlsg. darf nicht allzu alt sein und mufs vor Licht geschützt aufbewahrt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 537. Mai.) ALEXANDER.

Ed. Donath und **Hugo Ditz**, *Zur Unterscheidung von Braun- und Steinkohle.* Zur Unterscheidung von Braunkohle u. Steinkohle wird vielfach ihr verschiedenes Verhalten gegen KOH herangezogen. Steinkohle wird durch Kochen mit KOH nicht verändert, während Braunkohle die Lauge mehr oder weniger intensiv bräunt. Nach MUCK sollen aber nicht alle Braunkohlen diese Färbung geben. Vff. haben die durch KOH ausziehbaren Bestandteile von Braunkohle näher untersucht und hierzu einerseits zwei Pechkohlen, welche in keiner Weise mehr Holzstruktur aufwiesen, verwendet, andererseits hellbraune lignitische Braunkohle aus Mähren. Sie erhielten 5%, resp. 4% an alkalil. Substanz im lufttrocknen Zustande, welche durch wiederholtes Kochen mit KOH ausgezogen, durch HCl gefällt und durch W. ausgewaschen worden war. Diese Substanz ist ll. in NH_3 und Na_2CO_3, teilweise l. in Na-Acetat und Na_2S, nicht unbeträchtlich l. in 96%igem A. u. ist N-haltig. Zieht man die Kohle jedoch vorher mit A. und Ä. aus, so ist die alkalil. Substanz fast N-frei. Sie zers. sich in einem Röhrchen, erhitzt schon bei relativ niedriger Temperatur unter B. saurer Dämpfe. Der Rückstand ist alsdann sehr beständig und in 96%igem A. teilweise l. Vff. nehmen hiernach an, dafs die alkalil. Substanz aus zwei verschiedenen Teilen besteht. Der eine, in A. unl., ist eine in der Braunkohle vorhandene Verb. mit dem Charakter einer S., welche mit KOH unter B. des entsprechenden Salzes in Lsg. geht u. mit SS. wieder abgeschieden wird. Der zweite Bestandteil könnte in der Braunkohle in Form einer ester- oder laktonartigen Verb. enthalten sein, welche durch KOH gespalten wird. Die dabei in die alkal. Lsg. gehende, nunmehr als S. auftretende Verb. wird bei Zusatz von SS. wieder abgeschieden und ist jetzt in starkem A. l. Der nach der Extraktion mit A. und Ä. und wiederholter Digestion mit w. KOH verbleibende Rückstand wird von HNO_3 D. 1,055 stürmisch angegriffen. Der Rückstand dieser Behandlung ist in A. gröfstenteils l. Der unl. Rest ist fast N-frei, während der Gesamtrückstand der HNO_3-Behandlung stark N-haltig ist.

Vff. haben nun Braunkohle direkt mit HNO_3 D. 1,055 gekocht. Auch diese wird durch die HNO_3 ebenfalls in starkem Grade angegriffen, während Steinkohle im Gegensatz hierzu gegen HNO_3 ganz indifferent ist. Dadurch dürfte ein ganz charakteristisches Unterscheidungsmittel zwischen Steinkohle und Braunkohle gefunden sein. In Gemischen beider Kohlen konnten 10% Pechkohle oder 5% Lignitkohle noch leicht nachgewiesen werden. Braunkohle, welche durch einen Grubenbrand einer höheren Temperatur ausgesetzt war, hat äufserlich eine der Steinkohle ähnliche Beschaffenheit angenommen und verhält sich auch KOH u. HNO_3 gegenüber wie Steinkohle. (Österr. Z. Berg-Hütt. **51**. 310—14. 6/6.) WOY.

Theodor Haake, *Zur Kenntnis der Formen des Siliciums im Eisen.* Vf. kommt

auf Grund seiner analytischen Unterss. zu folgendem Ergebnis: Die im Hochofen erzeugten Eisensiliciumlegierungen enthalten Si der Hauptmenge nach in der Form des Silicides Fe_3Si. Bei manganreichen Legierungen wird Fe teilweise durch Mn substituiert. In Eisensiliciumlegierungen treten bei Eisenüberschufs mit einer Molekel des Silicids Fe_3Si eine entsprechende Anzahl Atome Fe zu einer komplexen Molekel zusammen. Ein Überschufs an Si bei der Konstituierung der bezüglichen komplexen Eisensiliciummolekel wird in der Lsg. in elementarer Form abgeschieden. Das Silicid Fe_3Si ist in den für Eisensorten gebräuchlichen Lösungsmitteln als swl. zu betrachten. Die Löslichkeit wird befördert durch die erhöhte Anzahl von Fe-Atomen, welche mit dem Silicid in Verb. treten, verringert wird sie durch anwesendes Mn. Die im elektrischen Schmelzofen hochsilicierten Legierungen enthalten das Silicium in der Form der Silicide Fe_2Si, $FeSi_2$ und $FeSi_3$, je nach dem Verhältnis des Si zum Fe u. der B.-Temperatur der Legierung. Diese Silicide sind in allen Lösungsmitteln als swl., bezw. unl. zu betrachten. Ein Überschufs des Si scheidet sich in der Legierung in elementarer Form ab. Dasselbe verhält sich gegen alle lösenden Agenzien indifferent und wird von Schwefel nicht angegriffen. (Chem.-Ztg. **27**. 481—84. 20/5.) Woy.

Emile Jaboulay, *Die vollständige Analyse des Ferrochroms.* Vf. erhitzt 0,2 g der fein gepulverten Substanz 4—6 Stdn. im Sauerstoffstrom, fängt die gebildete CO_2 in ammoniak. $BaCl_2$-Lsg. auf (150 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + 900 ccm W. + 100 ccm NH_3 von 22° Bé.), verjagt dann NH_3, filtriert das gefällte $BaCO_3$ ab und bestimmt in diesem Ba als Sulfat. Zur Best. von Si, Al, Fe und Cr erhitzt Vf. 1 g mit 20 g $KHSO_4$ im Platintiegel, durchfeuchtet die erkaltete M. mit konz. H_2SO_4 u. schmilzt nochmals, nimmt dann mit W. auf, fällt durch NH_3, filtriert, kocht den Rückstand samt Filter mit 150 ccm HNO_3 von 36° Bé., unter allmählichem Zusatz von 20 g $KClO_3$. Bleibt jetzt noch ein grünlicher Rückstand, so filtriert man ihn ab und schmilzt ihn nochmals mit $KHSO_4$. Hat man das gesamte Cr in Chromat übergeführt, verd. man und filtriert Si ab, fällt Fe + Al durch NH_3 mit doppelter Fällung, trennt sie in schwefelsaurer Lsg. nach Carnot, bestimmt Al als Phosphat, im Filtrat das Fe durch Titration. Die Chromatlsg. dampft man fast zur Trockne, reduziert zu Cr_2O_3 und fällt dieses durch NH_3.

Zur Best. des Mn und S entwässert man 12 g Soda in einem Platintiegel, gibt 12 g Na_2O_2 zu, erhitzt auf dunkle Rotglut und fügt allmählich 3 g Ferrochrom zu, hält 10 Minuten im Schmelzen, nimmt mit W. auf u. filtriert. Das Filtrat dampft man ab, zers. mit HCl, filtriert und bestimmt im Filtrat SO_3 als $BaSO_4$. Den Rückstand der Schmelzlsg. löst man in HCl, dampft wiederholt mit HNO_3 ab, fällt Mn durch $KClO_3$ und bestimmt es auf beliebige Weise. Zur Best. des P schmilzt man 4 g Soda u. 4 g Na_2O_2, gibt 1 g Ferrochrom zu, hält etwa 12 Min. im Schmelzen, nimmt mit W. auf, löst in HCl, fällt durch NH_3, löst den Nd. in HCl, macht die SiO_2 in ihm durch Abdampfen mit HCl unl., filtriert dieses ab, verjagt HCl, nimmt mit HNO_3 auf und fällt P_2O_5 als Molybdat. (Revue gén. de Chim. pure et appl. **6**. 210—11. Mai. [April.] Lorette.) Woy.

H. Baubigny, *Beobachtungen über die Fällung des Mangans durch Überschwefelsäure in saurer Lösung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 965. 1110; **136**. 449; C. **1903**. I. 200. 300. 736.) Vf. hat untersucht, ob eine Zunahme des Volums bei gleichbleibender, relativer Acidität das Resultat beeinflufst, und gefunden, dafs die Persulfatmenge, welche zur Fällung einer bestimmten Menge Mn in saurer Lsg. nötig ist, nicht wesentlich von dem Volum der Lsg., dagegen sehr von der relativen (nicht von der absoluten) Acidität derselben abhängig ist. Verwendet man bei der Mn-Fällung eine 4%ig. H_2SO_4 (Volumen-%) u. beschränkt das Volum auf 150 bis

200 ccm, so wird der Versuchsfehler ein minimaler sein. — Übrigens ist die Verwendung des Persulfats in saurer Lsg. praktisch eine begrenzte, weil die Rk. eine um so höhere Temperatur erfordert, je stärker der Säuregehalt der Lsg. ist. Ferner muſs in saurer Lsg. rasch gearbeitet werden, weil sich die Überschwefelsäure, in der Hitze wenigstens, sehr viel schneller zers., wenn sie in freiem Zustande vorhanden ist, und weil alle S., die sich früher zers., bevor die Oxydation vor sich geht, als verloren zu betrachten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1325—27. [2/6.*].) DÜSTERBEHN.

R. Nevou, *Die Probe auf Platin und seine Legierungen mit edlen Metallen.* Bei der Platinprobe wirkt das kaum vermeidbare Silber aus den Zuschlägen störend. Zu seiner Best. verwendet Vf. bei einem Pt-Gehalte bis 30% 1 g, 30—60% 0,5 g, über 60% 0,25 g Substanz, gibt zur Probe etwa die auf Pt bezogene vierfache Menge reinen Goldes zu, kuppelliert wie gewöhnlich und löst dann in völlig nitratfreier H_2SO_4. Sobald sich die Lsg. gelb färbt, ist sie zu verwerfen. Das verbleibende Korn wird gewogen, in einem glatten Schmelztiegel mit der 8fachen Menge reinsten Kadmiums und einer KCN-Decke eben bis zum Schmelzen erhitzt, das KCN fortgewaschen und der Regulus in 30—40 ccm HNO_3 von 32° Bé. gel., erst in der Kälte, dann auf dem Sandbade. Darauf gibt man vorsichtig 1 g reines Silber zu, löst auch dieses völlig, wobei nur Au und Pt zurückbleiben, u. bestimmt das Ag auf nassem Wege. Die über 1 g erhaltene Silbermenge wird vom Gewichte des obigen Korns abgezogen. Bei einer Einwage von 1,2 g Au u. 0,25—0,30 g Pt werden 1—2 mg Pt zu wenig wiedergefunden, möglicherweise nur, weil das Platin nicht völlig rein war. Die in Abzug zu bringenden Silbermengen betrugen 3—8 mg. (Ann. Chim. anal. appl. **8**. 161—64. 15/5.) WOY.

R. Riegler, *Eine empfindliche, einfache und rasch ausführbare Zuckerprobe mit oxalsaurem Phenylhydrazin.* Zu 1 ccm (20 Tropfen) von der Zuckerlsg. oder vom Harn wird eine Messerspitze oxalsaures Phenylhydrazin u. 10 ccm W. hinzugesetzt; man kocht über kleiner Flamme bis zur erfolgten Lsg., fügt 10 ccm einer 10%ig. Kalilauge hinzu, schlieſst das Glas mit einem Gummistopfen und schüttelt tüchtig. Bei Ggw. von Zucker wird die ganze Mischung sofort oder innerhalb einer Minute schön rotviolett. Das Verf. gestattet, noch 0,05% Zucker nachzuweisen. Ggw. von Eiweiſs stört die Ausführung der Probe nicht. Das Oxalat ist dem früher vom Vf. vorgeschlagenen Gemenge von Phenylhydrazinchlorid u. Natriumacetat vorzuziehen. (Deut. med. Wochenschr. **29**. 266. Jassy.) PROSKAUER.

H. Causse, *Über die Reaktion mit schwefligsäurehaltigem Methylviolett.* Vf. hat untersucht, welche Beziehungen zwischen der Wirkung des Kristallviolettreagenzes (Rev. intern. falsific. **15**. 16; C. **1902**. I. 778) und der Reinheit des W. bestehen. Er konstatierte, daſs dest. W., ferner Leitungsw., dem pro 250 ccm 1 ccm n. H_2SO_4 zugesetzt wurde, und solches, das von dem in ihm gel. O u. $CaCO_3$ befreit worden war, nicht gefärbt wird, während dest. W., welches einen Zusatz von 2,5—5 ccm $^1/_{10}$-n. Sodalsg. (pro 250 ccm) erhalten hatte oder mit $CaCO_3$ geschüttelt worden war, die violette Farbenrk. gibt. Es folgt daraus, daſs eine geringe Menge eines Alkali- oder Erdalkalicarbonats dem W. aktive Eigenschaften gegenüber dem Reagens erteilt, und zwar muſs zur Erzielung der violetten Färbung so viel Carbonat zugegen sein, daſs das Bisulfit des Reagenzes in neutrales Sulfit verwandelt wird. Da die Hauptfaktoren für die Regenerierung der violetten Farbe das Calciumcarbonat und der Sauerstoff sind, letzterer aber nur in Ggw. des ersteren seine Wirkung äuſsert, so ergibt sich daraus, daſs alles, was die Menge des $CaCO_3$ verringert, auch das W. inaktiv machen muſs. Dies trifft also auch für die organischen SS. (vgl. C. r.

d. l'Acad. des sciences **134**. 481; C. **1902**. I. 781) zu, deren Ggw. bekanntlich ein Zeichen dafür ist, daſs das W. mehr oder weniger verdorben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1269—70. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

Thomas B. Osborne u. **Isaac F. Harris**, *Die Kohlehydratgruppe im Eiweiſsmolekül.* Der positive Ausfall der MOLISCHschen Rk. wird gewöhnlich für die Anwesenheit einer Kohlehydratgruppe im Molekül des betreffenden Eiweiſskörpers als maſsgebend angesehen. Vff. haben durch vergleichende Unterss. festgestellt, daſs die auf der B. von Furfurol beruhende MOLISCHsche Rk. so empfindlich ist, daſs allein aus dem Eintreten derselben nicht auf die Anwesenheit einer Kohlehydratgruppe geschlossen werden darf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 474—78. Mai. [25/2.].) ALEXANDER.

N. Schoorl und **M. J. van Pienbroek**, *Die Aschebestimmung in Brot und anderen Nahrungsmitteln.* Bei der in der üblichen Weise ausgeführten Best. der Asche u. speziell der Alkalichloride im Brot u. sonstigen Nahrungsmitteln werden zwei Umstände häufig nicht in gebührender Weise berücksichtigt: erstens die bei hohen Temperaturen nicht unerhebliche Flüchtigkeit der Alkalichloride, zweitens die Tatsache, daſs durch die der Gasflamme entstammenden H_2SO_4-Dämpfe stets beträchtliche Mengen der Chloride in Sulfate verwandelt werden. Letztgenanntem Übelstand läſst sich am einfachsten durch Verwendung einer Spiritusflamme begegnen; zur Vermeidung der Verflüchtigung von Alkalichloriden empfiehlt es sich, die Substanz nicht direkt vollständig zu veraschen, sondern sie nur bei mäſsig hoher Temperatur zu verkohlen, und die Kohle sodann mit h. W. auszuwaschen und für sich zu veraschen. Am richtigsten wäre es, wenn man sich allgemein dahin einigen würde, in den in Frage stehenden Nahrungsmitteln nicht mehr die Asche als solche, sondern die beim Abrauchen der Substanz mit H_2SO_4 resultierende „Sulfatasche" zu bestimmen. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 413—19. 30/5. Amsterdam. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

L. Reuter, *Bestimmung von Formaldehyd.* Vf. bevorzugt zur Best. des Formaldehyds die Jodmethode von ROMIJN (Z. anal. Ch. **36**. 18; C. **97**. I. 310). Eine auf $^1/_2$% genaue Best. läſst sich erreichen, wenn man 10 g Formaldehyd mit überschüssigem NH_3 eindampft und den Rückstand bei Wasserbadtemperatur bis zum konstanten Gewicht trocknet. Das Gewicht des Rückstandes, ausgedrückt in Zentigramme, gibt, mit 0,1286 multipliziert, direkt den Prozentgehalt an Formaldehyd an. (Pharmaceut. Review **21**. 207—9. Mai.) DÜSTERBEHN.

L. M. Dennis und **J. G. O'Neill**, *Die Bestimmung von Benzol im Leuchtgas.* HEMPEL und DENNIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1162; C. **91**. I. 992) haben eine Methode zur Best. der dampfförmigen KW-stoffe des Leuchtgases (Benzol, Naphtalin etc.) angegeben, die auf der Absorption durch absol. A. beruht. Vff. fanden, daſs diese Methode wohl zuweilen übereinstimmende Resultate gibt, daſs aber nie die Gesamtmenge des Benzols zurückgehalten wird. Dagegen erwies sich eine ammoniakalische Nickelhydroxydlsg. (vgl. HOFMANN und KÜSPERT, Z. anorg. Ch. **15**. 204; C. **97**. II. 831) als ein geeignetes Absorptionsmittel, durch welches Bzl. quantitativ zurückgehalten wird. Eine geeignete Absorptionsfl. wird erhalten, wenn 40 g Nickelnitrat in 160 ccm, 2 ccm HNO_3 (D. 1,44) enthaltendem W. gelöst und die Lsg. unter beständigem Rühren langsam in 100 ccm NH_3 (D. 0,908) eingegossen wird. Als Gang einer Leuchtgasanalyse empfehlen Vff.: a) Absorption von CO_2 durch KOH; b) Absorption von Bzl. durch ammoniakalische Nickelnitratlsg.; c) Absorption der schweren KW-stoffe durch rauchende H_2SO_4; d) Absorption von Sauerstoff durch alkal. Pyrogallollsg. oder Phosphor; e) Absorption von CO durch

Cu_2Cl_2, und f) Best. von Methan und Wasserstoff. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 503—11. Mai. [8/2.] Ithaca. N.-Y. CORNELL-Univ.) ALEXANDER.

Paul Drawe, *Die Bestimmung der Schalen im gemahlenem Kakao.* Vf. hält eine genaue Arbeitsvorschrift bei dem Verf. von FILSINGER (Z. öffent. Ch. **5**. 27; C. **99**. I. 645) für geboten. Er selbst verrührt 2 g unentfetteten Kakaos mit 100 g W. in einer Porzellanschale, kocht unter beständigem Umrühren auf und erwärmt bis zum Verschwinden des Schaums. Nach 5 Minuten langem ruhigem Stehen wird die obere Hälfte abgegossen, mit k. W. aufgefüllt, absitzen gelassen u. s. f. bis das Schwemmw. klar ist. Der im Goochtiegel getrocknete Rückstand wird mit dem Faktor 1,43 auf Schalengewicht umgerechnet, da nach Vf.'s Verss. Kakaoschalen bei der obigen Behandlungsweise etwa 30% ihres Gewichtes abgeben. (Z. öffent. Ch. **9**. 161—62. 15/5. [8/4.] Görlitz.) WOY.

J. Dekker, *Untersuchungen über einige Bestandteile des Kakaos und der Kola und ihre Bestimmung.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 143—52. 30/5. — C. **1902**. II. 1217; **1903**. I. 62. 237.) HENLE.

J. Marcusson, *Untersuchung von Wollolеïnen.* Die Ergebnisse der Unters. von 2 zur Prüfung eingesandten Proben (1. und 2.) waren, verglichen mit einer reinen Probe, die folgenden:

Bezeichnung	Äufsere Erscheinungen im 15 mm-Reagensglas	D^{15}. × 10000 (W. von 4° = 1)	Verseifbare Bestandteile in %	Unverseifbare Bestandteile in % KW-stoffe	Unverseifbare Bestandteile in % Wollfett-AA.	Sonstige Bestandteile. Der Rest von
1. Französisches Oleïn	mäfsig zähflüssig, braun, durchscheinend, nicht fluoreszierend, nach Wollfett riechend	9042	51% Fettsäuren (Jodzahl 42,5, Mol.-Gew. 299)	38	9	2% entfällt auf W. und in W. l. Bestandteile, Spuren Mineralsäure
2. Englisches Oleïn	zähflüssig, braun, undurchsichtig, nicht fluoreszierend, nach Wollfett riechend	9275	10% Fichtenharz und 41% Fettsäuren (Jodzahl 45,9, Mol.-Gew. 298)	33	12	4% entfällt auf W., geringe Mengen in W. l. Bestandteile und Spuren Mineralsäure
3. Reines destilliertes Wollolеïn	mäfsig zähflüssig, braun, klargrün fluoreszierend, nach Wollfett riechend	9060	41,5% Fettsäuren (Jodzahl 35,2, Mol.-Gew. 276)	52,7	5	0,8% entfällt auf W. und in W. l. Bestandteile

(Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**. 48—51. Berlin. Abt. für Ölprüfung.) ROTH.

D. Holde, *Zur Prüfung des Gefrierpunktes fetter Öle.* Vf. tritt dafür ein, wenn Prüfungen des Kältepunktes von Ölen ausgeführt werden sollen, Vereinbarungen aufzustellen, ob und in welcher Weise das Material vor der Prüfung auf höhere Kältegrade einige Zeit abgekühlt werden soll. Ähnliche Beobachtungen wie beim

paraffinhaltigen Petroleum (vgl. Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **1895**. 60) machte Vf. nämlich bei der Unters. eines Gemisches von Knochenöl u. Rüböl. Beim Petroleum dürften die eigentümlichen Erstarrungsverhältnisse darauf zurückzuführen sein, daſs das bei schneller Abkühlung auf den Gefrierpunkt (—12° C.) sich ausscheidende Paraffin nicht Gelegenheit hat, so reichlich zu Boden zu fallen wie bei der langsam abgestuften Abkühlung. Infolge dessen durchsetzt das Paraffin im ersteren Fall beim scheinbaren Gefriergrad (—12° C.) die ganze Petroleummasse derart, daſs die Probe nicht flieſsend erscheint. Bei langsam abgestufter Abkühlung zeigt der Augenschein, daſs bei —12° C. der gröſste Teil des Paraffins zu Boden gesunken ist, und die an der Oberfläche verbliebenen, flüssigen Anteile bewirken, daſs ein Teil der M. beim Neigen des Probeglases noch flüssig erscheint. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**. 57. Berlin. Abteilung für Ölprüfung.) ROTH.

Walker Hall, *Zur klinischen Bestimmung des Gesamtgehaltes von Purin im Harn mittels Purinometer.* Der gesamte Tagesurin wird vom Eiweifs befreit und 90 ccm davon in das Purinometer gebracht; dieses besteht aus einem graduierten Cylinder, der durch einen mit gleich weitem Bohrloch versehenen Hahn in zwei Hälften geteilt wird. Man fügt dazu 20 ccm einer Mischung, bestehend aus 100 ccm LUDWIG's Magnesiamischung, 100 ccm 20%igem NH_3 und 10 g Talcum. Die abgeschiedenen Phosphate werden durch Öffnen des Hahnes im unteren Teil des Cylinders gesammelt. Nach dem Schlieſsen des Hahnes setzt man eine Leg. von 1 g Arg. nitric., 100 ccm starkem NH_3, 5 g Talcum, 100 g dest. W. bis zur Marke 100 zu; man läſst den gebildeten Silberpurinnd. im Dunkeln sich absetzen; die Menge desselben × 1,5 (Prozentsatz) und einer empirischen Gröſse, die ca. 0,01 beträgt und für jeden App. besonders festgesetzt werden muſs, gibt die Prozente N. Durch Multiplikation derselben mit der täglichen Urinmenge in Kubikzentimetern, dividiert durch 100, erhält man den gesamten täglichen Purin-N. Jedem App. ist eine Tabelle zur Berechnung beigegeben. Der Zusatz von Talcum bewirkt die Entstehung eines gleichmäſsig dichten Nd. (Wien. klin. Wchschr. **16**. 411—12. Manchester. OWENS Coll.) PROSKAUER.

J. Formánek, *Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege.* (Forts. von C. **1903**. I. 896.) (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 219—31.) PRAGER.

C. J. Lintner u. **P. Sollied**, *Zur Bestimmung des Stärkeverflüssigungsvermögens des Malzes.* Zur Best. dient ein Malzauszug aus 25 g Malz, 500 ccm W. bei gewöhnlicher Temperatur 6 Stdn. digeriert und filtriert. 10 g lufttrockene Primakartoffelstärke werden in einem 100 ccm-Kolben bis zur Marke mit W. übergossen u. gleichmäſsig darin verteilt. Davon werden je 10 ccm mittels Pipette mit weiter Öffnung in 10 Reagiergläschen gefüllt u. diese der Reihe nach mit 0,1—0,2—0,3 u. s. w. des Malzauszuges versetzt. Das Verkleistern erfolgt bei 65°, die Einw. des Malzauszuges ebenfalls bei dieser Temperatur 15 Min. lang; hierauf verbleiben die Röhrchen 10 Min. lang im sd. Wasserbad. War die Verflüssigung eine entsprechende, so klärt sich beim Kochen der Röhrcheninhalt allmählich, und es bildet sich eben ein Schaumring von Luftbläschen, während dort, wo die Verflüssigung nicht eingetreten ist, die durch Luftbläschen bedingte Trübung bestehen bleibt. Bei 17,5° C. wird das Verflüssigungsvermögen ermittelt, indem man ein Röhrchen nach dem anderen umkehrt; das erste Röhrchen, dessen Inhalt dabei leicht abflieſst, weist das gesuchte Stadium der Verflüssigung auf, u. die demselben entsprechende Menge Malzauszug wird der Berechnung zu Grunde gelegt, indem man dabei nach LINTNER verfährt. Vff. empfehlen für das Stärkeverflüssigungsvermögen das Zeichen Ds u.

für das Verzuckerungsvermögen (Fermentativvermögen, diastatische Kraft) das Zeichen Dr einzuführen. Bei n. Darrmalzen schwankte bisher Ds zwischen 40 bis 75 (Ds = 100, wenn 0,1 ccm eines Extaktes von 25 g Malz mit 500 ccm W. unter obigen Bedingungen 10 ccm eines 10%ig. Stärkekleisters verflüssigt). Roggenmalz gab Ds 183,5 und Dr 56,5; Hafermalz Ds 115,6 u. Dr 26,7; Maismalz Ds 171,3 u. Dr 12,9. (Z. ges. Brauw. **26**. 329—30. Gärungschem. Lab. Kgl. Techn. Hochsch. München.) PROSKAUER.

v. **Egloffstein**, *Eine praktische Methode zur Bestimmung der diastatischen Wirksamkeit.* Die Methode beruht darauf, daſs jene Menge von gebildeter Rohmaltose maſsanalytisch bestimmt wird, welche von einer Gewichtseinheit des zu unters. Körpers in bestimmter Zeit, bei bestimmter Temperatur unter bestimmten Mengenverhältnissen gebildet wird. Durch diese Anordnung — zuerst empirisch gefundene Vorprüfung, dann Verzuckerung und schlieſslich Best. der Rohmaltose — kann man neben der exakten Best. der verzuckernden Kraft der Amylase auch ihre verflüssigende Kraft feststellen. Das Verf. kann zur Analyse für alle Prodd., die stärkeverzuckernde Enzyme überhaupt besitzen, verwendet werden.

Zur Erzeugung des Kleisters eignet sich Arrowrootstärke (mit 10—15% W.) sehr gut. Man bereitet sich eine 2%ige Lsg. des betreffenden zu unters. Malzextraktes und einen 3%igen Arrowrootstärkekleister, dessen Bereitung genau beschrieben wird. Zur Vorprüfung werden in einem 100 ccm-Kolben 50 ccm des letzteren bei 40° mit 10 ccm der 2%igen Extraktlsg. gemischt und das Gemenge bei 37,6° C. gehalten. Sobald die gänzliche Verflüssigung des Kleisters eintritt, beginnt man die Jodrk. anzustellen, u. sobald dabei eine rein braune Färbung eintritt, wird die Zeit abgelesen, die seit Beginn der Vorprobe verflossen ist. Die Angabe der zur Beendigung der Vorprobe nötigen Minuten gibt ungefähr die Anzahl Kubikzentimeter 2%iger Extraktlsg. an, welche man zu 250 ccm 3%igen Kleister geben muſs, um bei und durch die Hauptverzuckerung richtige Mengenverhältnisse sowohl enzymatisch wirkender Substanz, als auch resultierender Rohmaltose zu bekommen. Die Vorprobe läſst einen Einblick in das Verh. der Enzyme (Verhältnis der verflüssigenden zur verzuckernden Kraft) zu, gibt aber unrichtige Resultate, wenn die Enzyme durch Hitze oder SS. geschwächt wurden. Statt 10 ccm der 2%igen Extraktlsg. können zur Abkürzung der Zeit 20 ccm davon auf 50 ccm Kleister genommen werden.

Zur eigentlichen Analyse werden 250 ccm Stärkekleister auf 39—40° erwärmt und mit den durch die Vorprüfung gefundenen Kubikzentimetern der 2%igen Extraktlsg. bei 37,6° 30 Min. lang verzuckert; die enzymatische Wirkung wird durch Zusatz von 3 ccm 10%iger Kalilauge unterbrochen. Man kühlt ab und füllt auf 300 ccm auf. Die Best. der Rohmaltose geschieht nach BERGTEN.

Zur Best. der diastatischen Wirksamkeit von Malz wird ein Infus von 25 g Feinmehl mit 250 ccm W. (bei 40° 30 Min. lang digeriert) hergestellt, mit dem die Vorprüfung angestellt wird (in Verd. 1 : 5). Vf. zeigt an einigen Beispielen die Ausführung des Verf. u. die Berechnung. (Allgem. Z. f. Bierbr. u. Malzfabr. **1903**. Nr. 19; Z. ges. Brauw. **26**. 330—34. 29/5. Ref. ALFRED POLLAK.) PROSKAUER.

H. R. Procter und **F. A. Blockey**, *Die Absorption von Nicht-Tanninsubstanzen durch Hautpulver und ihr Einfluſs auf die Bestimmung des Tannins.* Seit längerer Zeit hat man beobachtet, daſs manche Substanzen, die keine gerbenden Eigenschaften haben (vor allem *Gallussäure*), von Hautpulver absorbiert werden, und daſs anscheinend ihre Aufnahme geringer ist, wenn man die Lagg. mit Hautpulver schüttelt, als wenn man sie durch eine dicke Schicht filtriert. Vff. haben vergleichende Verss. angestellt, indem sie einerseits möglichst reine *Gerbstoffe* (*Gallus-*

gerbsäure als Typus einer Pyrogallolgerbsäure und *Quebrachogerbsäure* als Typus einer Katechugerbsäure) auf ihre Absorbierbarkeit durch Hautpulver, chromiertes Hautpulver und gewaschenes Hautpulver prüften, sodann gewogene Mengen anderer Substanzen (Gallussäure, Dextrin, Glukose, Essigsäure, Hydrochinon, Brenzkatechin) hinzufügten und die Bestimmungen wiederholten. Dabei zeigte sich, daſs die mehrwertigen Phenole und ihre Derivate zum gröſsten Teil vom Hautpulver aufgenommen und also in der Praxis als Gerbmaterialien mit gerechnet werden. Bei Ggw. von Essigsäure darf man nur *chromiertes Hautpulver* verwenden; dabei nimmt es allerdings $^2/_3$ des Eg. auf; die anderen Pulver quellen aber mit der Säure zu einer unfiltrierbaren M. Dextrine und Glukose bewirken keine Zunahme, sondern eine Abnahme der gefällten Gerbsäuren; sie wirken als Lösungsmittel auf die Ledersubstanzen. — *Katechusäure* hat schwach gerbende Eigenschaften; sie wird vollkommen absorbiert von Haut und verwandelt sie, besonders wenn die Lsg. vorher gekocht wurde, in Leder. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 482—84. 30/4. [30/3.*] Lederindustrie-Laboratorium des Yorkshire College. Leeds.) RASSOW.

D. Holde, *Zur Bestimmung von weichem Asphaltpech in dunklen Mineralcylinderölen.* Bei dem früher angegebenen Verf. zur vergleichsweisen Best. der weichen Asphaltstoffe in dunklen Mineralcylinderölen durch Fällung in äther. Lsg. mittels A. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **1902**. 253) ist zu berücksichtigen, daſs bei paraffinhaltigen Cylinderölen neben den dunklen Pechstoffen auch merkliche Mengen Paraffin bei Zimmerwärme durch A. in äther. Lsg. ausfallen. Die Trennung der Pechstoffe in den Paraffinen läſst sich nun nach den Angaben von ENGLER und ALBRECHT (Z. f. angew. Ch. **1901**. 913; C. **1901**. II. 867) durch Auskochen der schwarzen Peche mit absolutem oder $96^1/_2$ %ig. A. durchführen, und zwar hat das Auskochen so lange zu geschehen, als die abgekühlten alkoh. Auszüge noch weiſse Paraffinflocken niederfallen lassen. Die Mengen der so abgeschiedenen Paraffine betrugen bei verschiedenen Asphaltpechbeststt. 0,2—1 %. Die abgeschiedenen Paraffine zeigten hinsichtlich der Höhe ihrer FF. — meist einige Grade über 70, in einem Falle nahe bei 60° C. — Erdwachscharakter, so daſs im Einklang mit den Beobachtungen von KAST u. SEIDNER (DINGL. Pol. J. **1892**. 153. 284) erdwachsartiges Paraffin als ein häufiger Begleiter der hochsd. Anteile des Rohpetroleums erscheint. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**. 57—59. Berlin. Abteil. f. Ölprüfung.) ROTH.

J. Marcusson, *Der Säuregehalt gefärbter Mineralöle.* Ist der zum Rotfärben der Öle benutzte künstliche Farbstoff in verd. HCl l., so läſst sich das Öl nach mehrfachem Ausschütteln seiner PAe.-Lsg. mit verd. HCl und Auswaschen der Mineralsäure mit W. in üblicher Weise titrieren. Liegen aber in SS. wll. Farbstoffe vor, so kann man die folgenden Wege einschlagen: a. Das Öl wird mit Sn und HCl, nötigenfalls unter Erwärmen, behandelt, wobei der Farbstoff zur Leukobase, bezw. zu farblosen Spaltungsprodd. reduziert wird; das nunmehr ungefärbt erscheinende Öl wird mit PAe. aufgenommen, von der Mineralsäure befreit und in üblicher Weise titriert. b. Eine PAe.-Lsg. des Öls wird mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-n. alkoh. NaOH (50 %ig. A.) stark durchgeschüttelt. Dann wird ohne vorheriges Abtrennen der Laugenschicht, bei Ggw. von Phenolphtaleïn, mit HCl bis zur Farblosigkeit der Laugenschicht titriert. Aus dem Verbrauch an HCl kann berechnet werden, wie viel NaOH zum Binden der S. des Öls erforderlich ist. In beiden Fällen empfiehlt es sich, falls man geringen Säuregehalt vermutet, etwa 50—100 ccm Öl anzuwenden, um die durch Einw. von CO_2 und O aus der Luft bedingten Fehler möglichst zu verringern. — Liegen in A. nicht sll. Farbstoffe vor, so kommt man bisweilen durch ein-, bezw. mehrmaliges Ausschütteln des Öls in der Wärme mit 80 %ig. A., in dem die SS. sich lösen, und Titrieren der nicht oder

sehr schwach gefärbten Lsg. zum Ziele. — Auf freie Mineralsäure kann man in allen bezeichneten Fällen in üblicher Weise durch Versetzen eines wss. Auszugs der Öle mit Methylorange prüfen. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**. 51—52. Berlin. Abteil. f. Ölprüfung.) ROTH.

D. Holde, *Die Prüfung von Leuchtpetroleum mittels der sogen. Natronprobe.* Wie bereits früher (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **1901**. 156) berichtet, hat diese Probe nur bedingten Wert. Zur Klärung der Frage teilt Vf. nun die vollständigen Ergebnisse der vor 2 Jahren in der Versuchsanstalt auf Veranlassung der Deutsch-Russischen Naphta-Importgesellschaft ausgeführten Bestst. mit. Danach hatten die belichteten Petroleumproben, bei denen die Belichtung ein ungünstiges Verhalten bei der Natronprobe verursacht hatte, keine nennenswerte Einbuſse im Leuchtvermögen erlitten. Selbst eine so vorzügliche Marke wie das Water-White leidet auch durch sehr starke Belichtung im Natrontest. Im Einklang mit diesen Ergebnissen steht auch das Urteil der Naphta-Produktionsgesellschaft Gebrüder Nobel über die Natronprobe, die lediglich der Best. des Aschengehaltes des Petroleums eine wichtige Beziehung zur Verwendungsfähigkeit des Petroleums für Leuchtzwecke beimiſst. Als Grenzzahl wird von dieser Firma 20 mg Asche pro 1 l Petroleum angenommen. Auf die Natronprobe ist auch die Zeitdauer der Rk. von Einfluſs, ferner auch die zum Ansäuern der Laugenauszugs verwandten Mengen HCl. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**. 52—56. Berlin. Abteil. f. Ölprüfung.) ROTH.

R. Gnehm, *Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Zinn-Phosphat-Silikat-Charge auf Seide.* Eine bisher nicht veröffentlichte Methode wird nach Angaben von O. MEISTER seit längerer Zeit im Laboratorium der WEIDMANNschen Seidenfärberei in Thalwil praktiziert. Sie besteht darin, mit Hilfe von *Fluorwasserstoffsäure* die *Seide* von den Chargebestandteilen zu befreien und aus der zurückbleibenden Reinseide die Beschwerung zu berechnen; in der Lsg. läſst sich die Kieselsäure bestimmen durch Eindampfen mit KCl und Wägen des entstandenen mit A. ausgewachenen K_2SiF_6 oder Titration desselben nach STOLBA mit n. Alkali; die anderen Elemente der Charge, Zinn, Phosphorsäure, Al, Zink sind im Filtrate zu bestimmen.

Der Vf. hat die Beobachtung gemacht, daſs *Kieselfluorwasserstoffsäure* die Eigenschaft besitzt, schon in verd. Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur die mineralischen Bestandteile von zinn-phosphat-silikat-beschwerter Seide abzulösen, ohne daſs die Faser angegriffen wird. Man verfährt folgendermaſsen: Etwa 2 g Seide, deren Feuchtigkeitsgehalt bekannt ist, werden in einer Platinschale mit 100 ccm einer 5%ig. wss. Kieselfluorwasserstoffsäure übergossen und nach mehrfachem Umziehen eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen. Darauf wird die Lsg. abgegossen und durch 100 ccm frische Säure derselben Konzentration ersetzt, die ebenfalls eine Stunde mit der Seide in Berührung bleibt. Jetzt wird die Säure abgegossen, die Seide siebenmal mit 150 ccm destilliertem W. gründlich gewaschen (Dauer $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) und in einem tarierten, gut verschlieſsbaren Wägeglase bei 95—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Differenz zwischen dem Gewicht der angewandten (trockenen) Seide und dem zuletzt gefundenen Gewicht entspricht der in der Probe vorhanden gewesenen Chargemenge. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 209—10. 1/6. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

R. Gnehm und **G. Weber**, *Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure und von Fluorwasserstoffsäure auf Seide.* Die Vff. haben festgestellt, daſs weder Rohseide, noch Souple, noch Organzine (abgekocht) von 5%ig. Kieselfluorwasserstoffsäure oder 2%ig. Fluorwasserstoffsäure bei einstündiger Einw. bei gewöhnlicher Temperatur

in erheblicher Weise angegriffen werden; der Verlust beträgt im Höchstfalle noch nicht 1%; er kann bei Chargebestst. vernachlässigt werden.

Die Vff. publizieren eine Anzahl von Analysen, aus denen hervorgeht, daſs die mit Kieselfluorwasserstoffsäure oder mit Fluorwasserstoffsäure ausgeführte Best. der Charge bei zinn-phosphat-silikat-beschwerter Seide zuverlässige Resultate liefert. (Vgl. das vorstehende Ref.) Bei Schwerschwarzseide ist das Verf. hingegen nicht brauchbar. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 210—14. 1/6. [31/5.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Technische Chemie.

W. R. Lang, *Die chemische Industrie Canadas.* An der Hand eines groſsen statistischen Materials gibt Vf. einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der *chemischen Industrie Canadas.* Diese Industrie hat sich im letzten Jahrzehnt mächtig entwickelt. Der Boden der Kolonie ist reich an Mineralschätzen aller Art, so daſs fast keine Rohstoffe der chem. Industrie importiert zu werden brauchten. Der Reichtum an Kohlen und vor allem an Wasserkräften gestattet die rationelle Verwertung der Bodenschätze. Canada ist im stande, nicht nur seinen eigenen Verbrauch zu befriedigen, sondern auch reichlich chemische Produkte zu exportieren. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 527—37. 15/5. [6/5.*] Bezirksverein Canada.) RASSOW.

John Macgregor, *Die Entfärbung von Moorwasser durch Alaun.* Das durch moorige Bestandteile dunkelgefärbte W. von Dunoon lieſs sich durch passenden Alaunzusatz vollständig entfärben. In Ggw. von Soda bildet sich mit Alaun kein Nd., geringe Mengen von Kalk verhindern gleicherweise die Fällung der färbenden Stoffe, während gröſsere Quantitäten davon schon an und für sich eine Entfärbung bewirken. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 542—43. 15/5. [7/4*.] Schottischer Bezirksverein.) RASSOW.

R. Forbes Carpenter und **S. E. Linder**, *Studien über die Clauss'sche Reaktion.* Bei der CLAUSS'schen *Schwefelregenerierung* (Verbrennung von H_2S zu S und H_2O) treten bisweilen Störungen ein durch die Abscheidung von festem Schwefel in dem Reaktionsturm. Verursacht wird dies dadurch, daſs die zur Verbrennung gelangenden Gase so arm an H_2S sind, daſs die Verbrennungshitze nicht mehr ausreicht, um den Schwefel in Dampfform in die Kondensationskammer zu treiben. Diese Gefahr ist nicht sehr groſs bei der Regenerierung der Leblancsodarückstände, weil hier H_2S mit N_2 gemischt ist; erheblicher ist sie bei der Aufarbeitung der Ammoniakwässer der Gasfabriken, weil hierbei dem H_2S wesentlich CO_2 beigemengt ist, und die spezifische Wärme dieses Gases bei höherer Temperatur unverhältnismäſsig stark ansteigt. Es werden dann mit dem CO_2 sehr erhebliche Wärmemengen entführt. Vf. hat die *thermischen Verhältnisse* beim CLAUS-Prozeſs für verschiedene Gasmischungen berechnet. Die Zahlen, deren eine durch Vergleich mit der Praxis geprüft werden konnte, beweisen, wie sehr die Temperatur der Rk. schwanken kann. In der Praxis hilft man sich dadurch, daſs bei H_2S-armen und CO_2-reichen Gasgemischen die Reaktionstürme mit Zügen umgeben werden, durch die heiſse Abgase einer Feuerung streichen. Vff. bringen sodann Betriebsresultate aus Fabriken, die nach der CLAUS'schen Methode Leblancsodarückstände aufarbeiten. Die Temperatur ist in den Reaktionstürmen wegen der geringen Mengen mitgeführten CO_2 durchweg eine höhere als in den Fabriken, die Gaskalk aufarbeiten; eine Verstopfung durch Schwefel ist demnach nicht zu befürchten. Auffällig ist nur, daſs 11—13% des Schwefels nicht als solcher, sondern als H_2S und SO_2 den Apparat verlassen. Vff. vermuten, daſs diese Gase einer Umkehrung der normalen Rk.:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

ihre Entstehung verdanken; eine Umkehrung, die gerade bei diesen Betrieben durch die hohe Temperatur begünstigt werden mag.

Versa. mit Manganoxyden als Kontaktmaterial an Stelle von Eisenoxyd. Das *Eisenoxyd* in den Reaktionstürmen wandelt sich allmählich in Pyrit um. Dennoch darf man nicht die Kontaktm. einfach durch natürlichen Pyrit ersetzen. Der in den Öfen gebildete Pyrit hat eine ungleich stärkere Kontaktwirkung; er ist, mit Luft in Berührung gebracht, pyrophorisch. Da er aber bei Gasen, die arm an H_2S sind, keine vollständige Oxydation bewirkt, hat man versucht, ihn durch eine stärker katalytisch wirkende Substanz zu ersetzen, und wenigstens den oberen Teil der Türme mit Weldonschlamm beschickt. Die Analyse eines derartigen Kontaktmaterials nach dreijährigem Gebrauch ergab, daſs die unl. Bestandteile des Weldonschlamms (Manganomanganit und Calciummanganit) sich in l. Verbb. (Manganosulfat und Calciumsulfat) verwandelt hatten. Nach den Ergebnissen der Gasanalyse waren von den 7,24% H_2S des in den Reaktionsturm eintretenden Gasgemisches über $^3/_4$ zu S und SO_2 oxydiert worden. — Vff. geben zum Schluſs eine Beschreibung der Apparate und der Analysenmethoden, deren sie sich bedient haben. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 457—65. 30/4. [25/3.*] Bezirksverein Liverpool.) Rassow.

B. Hart und **G. H. Bailey**, *Schwefelsäurefabrikation durch den Kammerprozeſs.* Vff. beschreiben einen App., der, zwischen die erste und zweite Kammer einer *Schwefelsäurefabrik* eingeschoben, bewirkte, daſs neben einer beträchtlichen Ersparnis an Salpeter die Leistungsfähigkeit der Anlage stark vermehrt wurde. An das Ende der ersten Kammer ist ein aus Bleiplatten hergestellter Turm angeschlossen (3 m hoch, 1,3—1,6 m Querschnitt), der von 28 Bleiröhren durchsetzt wird, durch welche die Luft zirkuliert. Die Abgase der ersten Kammer treten oben in den Turm ein und werden unten durch ein gleichfalls mit senkrechten Röhren durchsetztes Rohr schräg aufwärts zum oberen Teil eines zweiten Turmes geführt, der wie der erste eingerichtet ist, und von dessen unteren Ende die Gase in die zweite Kammer eintreten. Dieses eingeschobene System bewirkt eine starke u. erwünschte Abkühlung der Kammergase, und da die Gase durch die Abkühlung stark an Volumen abnehmen, bietet es keinen erheblichen Widerstand. Sodann bewirkt es gründliche Durchmischung, ferner eine Abscheidung der in den Gasen nebelförmig verteilten Schwefelsäure und zugleich eine Befreiung der wirksamen Stickstoffoxyde. Eine nachweisbare Erzeugung von H_2SO_4 findet in dem System nicht statt, wohl aber beginnt in der darauffolgenden zweiten Kammer durch den Zutritt des Wasserdampfs sofort eine energische Rk., die sich in einer erheblichen Steigerung der Temperatur äuſsert. — Durch den neuen App. wurde die Produktion der Anlage ohne weitere Mehrarbeit um 60% gesteigert und zugleich fiel der Salpeterverbrauch von 3,5% auf unter 2,5% des Pyritschwefels. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 473—76. 30/4. [3/4.*] Bezirksverein Manchester.) Rassow.

Herbert Porter, *Zugverteilung und Strömungen in Schwefelsäurekammern.* Über die Bewegungen der Gase in den *Bleikammern* existieren nur Vermutungen, die auf Gasanalysen gegründet sind. Da es aber sehr schwierig ist, aus bestimmten Gegenden der Kammern Gasproben so zu entnehmen und zu analysieren, daſs man eine wirklich richtige Vorstellung der Strömungen in dem System bekommt, hat Vf. sich ein Glasmodell einer Bleikammer gemacht und die beim Einleiten eines Rauchs (erzeugt durch Verbrennen von Tabak oder Papier) entstehenden Strömungen studiert. Feuchte Dämpfe gaben dieselben Resultate wie trockener Rauch; wenigstens so lange man sie beobachten konnte, denn die Glaswände beschlagen schnell und werden undurchsichtig. Durch Veränderung der Eintrittstelle des Rauchs stellte Vf. fest, daſs die beste Durchmischung in einer Kammer statt hat, wenn man die

Gase am Boden eintreten läßt; es bildet sich dann ein Doppelwirbel. Den Wasserdampf bläst man am besten an beiden Enden der Kammer ein, damit jeder Wirbel davon getroffen wird. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 476—80. 30/4. [3/4.*] Bezirksverein Manchester.) RASSOW.

Wm. Newton, *Die Gewinnung von Jod aus Salpetermutterlaugen.* Die Gewinnung des *Jods* aus Kelp und Varec ist fast vollständig verdrängt durch die aus den Mutterlaugen des Chilesalpeters. Man dampft an Ort und Stelle die Mutterlaugen des rohen und des gereinigten Natronsalpeters ein, vermischt 85 Tle. des zurückbleibenden Salzgemisches mit 15 Tln. Kohlepulver, durchfeuchtet die M. und erhitzt sie, bis sie abbrennt. Das hinterbleibende „Natronsalz" enthält neben Na_2CO_3 Na_2SO_4, NaCl, unzers. $NaNO_3$ u. dgl., es wird in W. gelöst, die konz. Lsg. von Verunreinigungen getrennt und mit SO_2 gesättigt, bis alle Soda in Bisulfit übergegangen ist. Diese Lsg. vermischt man mit der etwa dreifachen Quantität Mutterlaugen von rohem Salpeter. Dabei wirkt das Bisulfit reduzierend auf das in den Mutterlaugen enthaltene Jodat: $3NaHSO_3 + NaJO_3 = 3NaHSO_4 + HJ$ und der so gebildete Jodwasserstoff setzt sich mit Jodsäure zu Jod um:

$$5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2.$$

Bei der Verschiedenheit der Konzentration der Lsgg. (die Mutterlaugen enthalten gewöhnlich 0,3% Jod) bedarf es großer Geschicklichkeit und Erfahrung des Arbeiters, um den Punkt zu erkennen, in welchem gerade alles Jod in Freiheit gesetzt ist. Das Jod wird absitzen gelassen, abgepreßt und aus eisernen Retorten in tönernen Vorlagen sublimiert. Dabei treten manchmal Explosionen (durch Jodstickstoff?) auf. Das Jod kommt mit einem Reingehalt von etwa 99,8% in den Handel. Es könnte in sehr großen Quantitäten geliefert werden, wenn nicht die ganze Produktion von einem englischen Ring beherrscht würde, der den Preis hochhalten will und deshalb wenig produziert. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 469—72. 30/4. [6/4.*] Bezirksverein London.) RASSOW.

Ch. Renard, *Über die Reinigung des industriellen Wasserstoffs durch Kälte (kürzlich von G. Claude in Chalais ausgeführte Versuche).* Der in den großen Zirkulationsapp. dargestellte, zur Ballonfüllung bestimmte H kann durch Abkühlen mittels fl. Luft von beigemengtem AsH_3 befreit werden. Bereits bei —110° ist die Reinigung eine nahezu vollständige, absolut sicher erreicht ist sie bei —130°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1317—18. [2/6.*].) DÜSTERBEHN.

Allerton S. Cushman, *Über die Ursache des Bindungsvermögens von Gesteinspulvern und die Plastizität von Tonen.* L. W. PAGE (Report Massachusetts Highway Commission, 1900) hat eine Methode zur Best. des Bindungsvermögens von Gesteinspulvern angegeben. Das Material wird in einer Kugelmühle gemahlen und gesiebt (Siebgröße: 40 Maschen pro cm), mit W. zu einem steifen Teig angerührt, aus dem mittels einer für diesen Zweck konstruierten hydraulischen Presse Briketts von bestimmter Größe (25 : 25 mm) durch bestimmten Druck (100 kg pro qcm) geformt werden. Diese Briketts werden bei 100° getrocknet und auf ihre Schlagfestigkeit in einer Maschine geprüft, die einen dem Falle eines Kilogramms aus 1 cm Höhe entsprechenden Schlag ausübt. Das Bindungsvermögen wird ausgedrückt durch die Durchschnittszahl von Schlägen, welcher die Briketts aus dem betreffenden Gesteinspulver bei mehrfach wiederholter Prüfung Widerstand leisten. Vf. hat im Verlauf einer Unters. von Gesteinen für den Straßenbau eine größere Anzahl von Gesteinspulvern auch auf ihr Bindungsvermögen untersucht und zieht aus den Resultaten dieser Unterss. die folgenden Schlüsse: 1. Das Bindungsvermögen der Gesteinspulver ist eine der Plastizität der Tone ähnliche Eigenschaft. — 2. Alle

Gesteinspulver, die Bindungsvermögen besitzen, zeigen das für die Substanzen von amorpher, kolloidaler Struktur charakteristische Verhalten gegen W., d. h. sie vermögen W. abzugeben und wieder aufzunehmen, bis durch fortgesetzte hohe Erhitzung die Struktur zerstört worden ist. — Sowohl Bindungsvermögen der Gesteinspulver, wie Plastizität der Tone sind Eigenschaften, die ausschliefslich von der Beschaffenheit der Partikel bedingt werden, und zwar sind es die amorphen Partikel, die infolge ihrer Fähigkeit, W. aufzunehmen, als Träger dieser Eigenschaften anzusehen sind. Partikel von kristallinischer Struktur beeinflussen Bindungsvermögen und Plastizität nur insofern, als sie als Verdünnungsmittel dienen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 451—68. Mai. [17/2.] Washington. Road Material Lab. Bureau of Chemistry. Dep. of Agricult.) ALEXANDER.

Eduard Jordis und **Erhard H. Kanter**, *Die geschichtliche Entwicklung der Theorien über die Konstitution der Portlandcemente.* Nach Ansicht der Vff. müssen bei den zur Aufstellung einer Cementtheorie nötigen Arbeiten die 4 Stadien des Brennens, des Lagerns, des Anmachens und des Abbindens und Erhärtens scharf auseinander gehalten werden. An der Hand der wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiete, von denen zum Schlufs 150 aufgeführt werden, wird in kurzer Kritik gezeigt, wie widersprechend die bisherigen Theorien sind. Der Zweck der Veröffentlichung ist, einen einheitlichen Plan für weitere planmäfsige Arbeiten anzuregen. (Z. f. angew. Ch. **16**. 463—68. 19/5. und 485—92. 26/5.) WOY.

C. Waldeck, *Gasanalytische Durchrechnung eines deutschen Hochofens auf graues Gießereiroheisen.* Vf. hat den Gang eines *Hochofens*, der mit wechselnden Mengen Rot- und Brauneisenstein beschickt wird, analytisch durchgerechnet. Er zeigt, wie man durch die Unters. des Kalks und Koks einerseits und die der Prodd. (Roheisen, Schlacke, Gichtstaub und Gichtgase) andererseits den Gang der in den Ofen eingeführten Rohstoffe berechnen und kontrollieren kann. (Stahl u. Eisen **23**. 670—76. 1/6.) RASSOW.

Léon Guillet, *Über die Cementierung der Stahle.* Durch die Mitteilungen von CHARPY (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1000; C. **1903**. I. 1240) veranlafst, teilt Vf. die Resultate mit, die er bis jetzt bei seinen Verss. über die Cementierung von Kohlenstoff- und anderen Stahlen erhalten hat. Als Cementierungsmittel dienten: KCN, K_4FeCy_6, ein Gemisch von K_4FeCy_6 mit $K_2Cr_2O_7$, Holzkohle, Holzkohle mit 5% K_2CO_3, Gemische von Holzkohle mit $BaCO_3$, Leuchtgas und Tierkohle. — Es ergab sich, dafs die Schnelligkeit, mit der der Kohlenstoff in den Stahl eindringt, abhängig ist von der Temperatur, der Zeit und der chemischen Rk., welche durch den Cement hervorgerufen wird. Eine Best. der Löslichkeit des Kohlenstoffs in Eisen war noch nicht möglich, doch scheint anfangs ein Gleichgewichtszustand einzutreten, der dann später wieder zerstört wird. Gewisse Nickelstahle erhalten durch einfache Cementierung die gleiche Härte, wie die Kohlenstoffstahle durch Cementieren mit nachfolgendem Löschen. Die γ-Eisenstahle nehmen bereits bei einer Temperatur Kohlenstoff auf, bei der die Kohlenstoffstahle noch keinerlei Veränderung erleiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1319—21. [2/6.*].) DÜSTERB.

G. Belloc, *Entkohlung der Stahle und dünnen Metallblättchen durch Verdampfen im Vakuum.* (Forts. von C. **1903**. I. 794.) Die eingeschlossenen Gase sind notwendig, um die Entkohlung einzuleiten, doch bedarf es zur Fortführung der Entkohlung der Beihilfe einer elektrischen oder chemischen Energie. Aufserdem beeinflussen diese Gase u. a. auch den elektrischen Widerstand insofern, als dieser um 12% kleiner wird, sobald die Gase entfernt sind. Bei Abwesenheit einge-

schlossener Gase tritt, wie bereits l. c. erwähnt ist, eine Entkohlung nicht ein. Wird jedoch im Vakuum erhitzt, so verflüchtigt sich ein nicht unbeträchtlicher Teil (20%) des Fe, und der Rückstand zeigt die Erscheinung der „Überkohlung". Die Glaswandungen, auf die sich das verdampfte Fe niedergeschlagen hat, sind für alle Lichtstrahlen undurchlässig geworden. Das Verdampfen des Fe verlangt die Nähe einer k. Wandung u. kann in einer Röhre, die aufsen erhitzt wird, nicht hervorgerufen werden; es wird durch eine dünne Oxydschicht erschwert, durch eine Spur H erleichtert. Die Eigenschaft des Verdampfens im Vakuum teilt das Fe übrigens mit anderen Metallen, wie z. B. mit dem Ni, Ag, Cu etc. Das mit einer dünnen Ni-Schicht überzogene Glas ist kastanienbraun, das mit einer Ag-Schicht bedeckte blau und das mit einer Cu-Schicht überzogene bronzegrün durchscheinend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1321—22. [2/6.*].) DÜSTERBEHN.

James T. Conroy, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Platin.* Während LUNGE (Handbuch der Schwefelsäure- und Sodafabrikation, Bd. I.) ergibt, dafs nur unreine *Schwefelsäure* Platin anzugreifen vermag, liest man in THORPES Lexikon der angewandten Chemie, Bd. III., dafs bei ihrem Kp. auch reine Schwefelsäure das Metall löst. Zur Konzentration in Platinpfannen bringt man in der Praxis nur SS., die sehr rein sind, da sie mit H_2S zur Entfernung von As_2O_3 behandelt worden sind. In der ersten Pfanne, in welcher die S. bis auf etwa 81% eingedampft zu werden pflegt, ist der Verlust an Pt erfahrungsgemäfs nicht grofs, viel erheblicher dagegen in der zweiten, in welcher man auf 94—96% konzentriert. Die Verluste in der Praxis betragen etwa 0,5—1,6 g für die Tonne Schwefelsäure. Ein praktischer Fall, bei dem eine Platinpfanne erheblich stärker angegriffen wurde, war die Veranlassung, die Angreifbarkeit des Pt durch H_2SO_4 von neuem zu studieren. Diese Schwefelsäure wurde auf Verunreinigungen untersucht; dabei zeigte sich aber, dafs diese so minimal waren (0,0256% $PbSO_4$, 0,0025% Fe_2O_3, 0,0018% N-Verbb.), dafs die korrodierende Wirkung ihnen nicht zugeschoben werden konnten, besonders da eine ähnliche S. in einem anderen Betriebe sich durchaus normal verhielt. Vf. schreibt das verschiedene Verhalten elektrolytischen Vorgängen zu.

Bei anschliefsenden Verss. über die *Angreifbarkeit von Platin* in Form dünner Bleche bei 250° und 290° fand Vf., dafs sowohl technisch- wie chemischreine S. das Metall sehr erheblich zu lösen vermag. Die Lsg. des Metalls ist zu Anfang am schnellsten und verlangsamt sich im Laufe der Stunden. In 20 Stdn. nahmen 100 ccm technische S. 20—29 mg Platin auf, bei Verwendung von SS., die als Verunreinigung nichts als ca. 5% W. enthielten, stieg die Aufnahme auf über 30 mg. Oberhalb 92% hat die Konzentration keinen wesentlichen Einfluſs auf die Rk. Der Einfluſs der Temperatur ist sehr beträchtlich; bei 200° ist die Korrosion kaum mehr nachweisbar, bei 250° schon stark. Die lösende Wirkung der S. wird von manchen Verunreinigungen beeinflufst, von andern nicht. Unwirksam sind: Ammoniumsulfat, Ferro- und Ferrisulfat, Chlornatrium und Nitrate. Verstärkt wird der Angriff durch Natriumarseniat und Platinchlorid. Konservierend auf das Platin wirkt die Ggw. von Kohle, As_2O_3, Schwefel, SO_2 und wahrscheinlich auch N_2O_3. Da die letzte Gruppe lauter Reduktionsmittel umfafst, vermutet Vf., dafs auf der Reduktionswirkung ihre günstige Wirkung beruht. Die von SCHEURER-KESTNER beobachtete schädliche Wirkung der Salpetersäure und salpetrigen S. ist nach den Verss. des Vf.'s eine indirekte, indem diese SS. die konservierenden Bestandteile der von Arsen mit H_2S befreiten Schwefelsäure zerstören; löst man dagegen in reiner H_2SO_4 Nitrate oder Nitrite auf, so wird Platin nicht schneller, sondern langsamer angegriffen, als von der reinen Säure. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 465—468. 30/4. [25/3.*] Bezirksverein Liverpool.) RASSOW.

H. Rüdiger, *Die Spiritus- und Spirituspräparate-Industrie in den Jahren 1901 und 1902.* (Schluſs: von Die Chem. Ind. **26**. 198; C. **1903**. I. 1321.) Bericht über Neuerungen in der Darst. und Anwendung von Aldehyden, Ketonen, Chlf., Bromoform u. s., Chloral, Kollodium, Äther und Ester. (Die Chem. Ind. **26**. 228—36. 15/5. und 262—66. 1/6. Frankfurt a. O.) WOY.

Francis Marre, *Das Eindicken der Weine.* Vf. beschreibt an der Hand von 9 Figg. die zum Eindicken des Weins bisher vorgeschlagenen Methoden. Die Eindickung wird teils mit dem fertigen Wein, teils mit dem Most oder den gelesenen Trauben vorgenommen. Sie bezweckt, durch Wasserentziehung den Wein zu konzentrieren, möglichst ohne dabei die anderen Bestandteile ihrem Wesen nach zu verändern, dürfte sich immer mehr in der Praxis einführen und von groſser wirtschaftlicher Bedeutung werden. (Revue gén. de Chim. pure et appl. **6**. 202—11. Mai. [26/2.] Tressan. [Hérault.].) WOY.

H. W. Hillyer, *Über das Reinigungsvermögen der Seife.* Vf. bespricht die für das Reinigungsvermögen der Seife bisher gemachten Erklärungsverss. und kommt zu folgendem Schlusse: Das Reinigungsvermögen der Seife läſst sich zum gröſsten Teil oder vollkommen auf die Fähigkeit zurückführen, ölige Substanzen (auch unverseifbare!) zu emulgieren. Eine Folge dieser Fähigkeit ist, daſs Seifenlsgg. ölhaltige Gewebe zu befeuchten und zu durchdringen vermögen, und daſs sie, als Schmiermittel wirkend, die Adhäsion zwischen Gewebe und Schmutzpartikel aufheben. Das Emulgierungsvermögen ist eine der unzersetzten Seife selbst, nicht dem durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Alkali zukommende Eigenschaft. Das Emulgierungsvermögen beruht auf geringer Kohäsion der Seifenlsgg. bei starker Adhäsion, bezw. Affinität zu öligen Substanzen, was zusammen eine geringe Oberflächenspannung zwischen Seifenlsg. und Öl bewirkt. Daſs das Emulgierungsvermögen, ebenso wie das Schaumbildungsvermögen (vgl. PLATEAU, POGG. Ann. **141**. 44 u. QUINCKE, Ann. der Physik **35**. 592) vom Grade der Oberflächenspannung abhängig ist, wurde durch Stalagmometerverss. nachgewiesen. Wenn gleiche Volume verschiedener Fll. aus einem Stalagmometer in Cerosin oder Öl einflieſsen, so geben diejenigen Fll., die emulgierend wirken, die gröſsere Anzahl von Tropfen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 511—24. Mai. [20/3.] ALEXANDER.

H. W. Hillyer, *Eine Studie über Seifenlösungen.* Vf. hat bei Unterss. über die Ursachen des Reinigungsvermögens der Seife (vgl. vorst. Ref.) gefunden, daſs die Oberflächenspannung von Seifenlsgg. gegen Luft durch die Konzentrierung nur wenig beeinfluſst wird, während die Oberflächenspannung zwischen Seifenlsgg. und Ölen durch ansteigende Konzentrierung bedeutend herabgesetzt wird. In der vorliegenden Abhandlung werden Verss. beschrieben, durch welche festgestellt werden sollte, ob sich bei diesem Verhalten gewisse Gesetzmäſsigkeiten zeigen. Es wurden $^1/_{10}$- oder $^1/_{20}$-n. Lsgg. der reinen Seifen dargestellt (meistens durch Auflösen der berechneten Menge der reinen Fettsäuren in $^1/_{10}$-, bezw. $^1/_{20}$-n. NaOH) und die Anzahl der Tropfen bestimmt, die sich bilden, wenn gleiche Volume dieser Grundlösungen und der aus diesen durch graduelle Verdünnung erhaltenen Lsgg. beim Eintropfen in Cerosin bilden. Die Resultate sind in Tabellen und Kurven niedergelegt. Sie zeigen, daſs die Oberflächenspannung der Konzentrierung nicht direkt proportional ist, sondern in einem etwas geringeren Grade steigt, als der Verdünnung entspricht. Auſserdem zeigen die Kurven, daſs die Oberflächenspannung auch durch den Grad der Hydrolyse in bestimmter Weise beeinfluſst wird. Die Unterss. bilden die Grundlage für eine vom Vf. demnächst zu publizierende Methode zur Bewertung von Seifen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 524—32. Mai. [20/3.] Univ. of Wisconsin. Lab. of Organ. Chem.) ALEXANDER.

Watson Smith, *Coffignier's Berlinerblaureaktion; weitere Ausdehnung u. Möglichkeit der praktischen Anwendung.* Wyrouboff zeigte 1876, dafs Berlinerblau in h. konz. Salzsäure etwas l. ist (2 : 100), u. Coffignier fand (Bull. Soc. Chim. Paris **27**. 696), dafs diese Löslichkeit durch Zusatz von *aliphatischen AA.* zunimmt, und zwar steigend mit dem Molekulargewicht des A., bis 20 : 1000 beim Amylalkohol. Bei der Auflösung mufs eine Veränderung des Ferriferrocyanids (B. eines farblosen Chlorids der Ferrocyanwasserstoffsäure?) vor sich gehen, denn die Lsg. ist hellgelb; sie wird erst beim Verdünnen mit W. wieder blau u. läfst den Farbstoff ausfallen. Vf. fand, dafs man die aliphatischen AA. durch gleiche Mengen von *Fettsäuren* ersetzen kann, und dafs auch hier die Ameisensäure als das niedrigste homologe am schwächsten, die Buttersäure am energischsten lösend wirkt. Denselben Effekt erreicht man mit *Fettsäureestern*, die vermutlich durch die Salzsäure gespalten werden und dann als AA. u. SS. wirken. Tränkt man Baumwolle oder Seide mit einer der hellgelben Lsgg. und taucht sie nachher in W., so bekommt man eine dauerhafte Ausfällung von Berlinerblau in der Faser. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 472—73. 30/4. [6/4.*] Bezirksverein London.) Rassow.

G. v. Georgievics, *Über die neuen Färbeversuche von Ed. Knecht, A. Bins und G. Schröter. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.* Ed. Knecht suchte vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1022) den Beweis zu erbringen, dafs sich beim Färben von Wolle oder Seide mit basischen Farbstoffen chemische Verbb. zwischen Fasersubstanz und Farbbase bilden. In den Lsgg., welche man beim Extrahieren mit Nachtblau gefärbter Wolle oder Seide mittels A. erhält, sind nach Knecht Verbb. von Nachtblaubase mit Keratin, bezw. Sericin enthalten. Wenn man nämlich diese Extrakte konzentriert, in eine w. Lsg. von Barythydrat gießt, von der gefällten Nachtblaubase abfiltriert und im Filtrat den überschüssigen Baryt mit CO_2 fällt, so erhällt man eine wss. Lsg., welche im stande ist, in Fuchsin- oder Nachtblaulsgg. alkohollösliche Ndd. zu erzeugen. Der Vf. hat nun die Knechtschen Verss. mit durch Alkoholextraktion gereinigtem Kaschmir und mit entschälter Seide (China-Trame) wiederholt. Die erhaltenen Lsgg. gaben mit Fuchsinlsg. nach einigem Stehen einen geringen Nd., mit Nachtblau im Gegensatz zu Knechts Angaben keinen Nd. Wie jedoch ferner gefunden wurde, kann man die gleichen Ndd. auch ohne Wolle und Seide erhalten, wenn man eine alkoh. Lsg. von Nachtblau zunächst mit Baryt fällt, den Baryt aus der Lsg. mit CO_2 entfernt und das schliefslich erhaltene eingeengte Filtrat mit einer Fuchsinlsg. vermischt. Was die Fällung bewirkt, ist nach dem Vf. zum Teil eine geringe Menge in Lsg. gebliebenen Baryts, zum Teil vielleicht eine aus dem Nachtblau stammende Substanz.

Binz und Schröter (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4225) haben die Färbeeigenschaften der *Azobenzolsulfosäuren* gegenüber der Wollfaser mit jenen des Oxyazobezols verglichen und fanden, dafs die ersteren die Wolle im neutralen oder alkal. Bade garnicht anfärben, während Oxyazobenzol auch in stark alkal. Flotte kräftige Färbungen liefern soll. Dieses verschiedene Verhalten wird durch die Annahme erklärt, dafs Azobenzolsulfosäure sich mit der Faser nur durch Salzbildung zu verbinden vermag, welche durch Alkali verhindert wird, das Oxyazobenzol dagegen zu einer chemischen Bindung anderer Art (Kernkondensation) befähigt sein soll. Bei Nachprüfung der Verss. von Binz und Schröter fand der Vf., dafs Oxyazobenzol in stark alkal. Lsg. überhaupt nicht im stande ist, Schafwolle zu färben. Als 7 g Kammgarn mit 0,6 g Oxyazobenzol unter Zusatz von 10 ccm n. Natronlauge gefärbt wurden, liefs sich die Färbung durch k. W. fast völlig abwaschen. Dafs die Färbungen des Oxyazobenzols weder durch Annahme einer Kernkondensation, noch durch Salzbildung zu erklären seien, beweist der Vf. durch folgenden Vers.: 7 g mit A. extrahiertes Kammgarn wurden mit 0,6 g Oxyazobenzol (in A. gel. und

in W. eingegossen) gefärbt und schliefslich nach dem Spülen und Trocknen mit A. extrahiert; aus dem alkoh. Extrakt liefs sich unverändertes Oxyazobenzol vom F. 154—156° wiedergewinnen.

Nach Ansicht des Vf.'s besteht zwischen den Azobenzolsulfosäuren und Oxyazobenzol kein prinzipieller Unterschied im Verhalten gegen Wolle. Die Azobenzolsulfosäuren ziehen um so besser auf Wolle, je mehr Schwefelsäure im Bade ist, ein Verhalten, das dem der übrigen Säurefarbstoffe entspricht. Von einem gewissen Überschufs an H_2SO_4 an vermindert sich allerdings wieder die Menge des aufgenommenen Farbstoffs; allein genau so liegen die Verhältnisse bei anderen Säurefarbstoffen, z. B. Patentblau. Aus schwach alkal. Lsg. wird weder Patentblau, noch Azobenzolsulfosäure von der Wollfaser aufgenommen. Zahlreiche andere Säurefarbstoffe wurden vom Vf. ebenfalls auf ihr Verhalten zu Wolle im alkal. Bade untersucht; hierbei zeigten sich grofse Verschiedenheiten, selbst zwischen Farbstoffen ganz analoger Konstitution; für diese Verschiedenheiten müssen also die physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe mafsgebend sein.

Binz und Schröter folgerten ferner aus ihren Verss., dafs sich *m,m'-Diamidoazobenzol* beim Färben von Wolle im sauren Bade prinzipiell anders verhalte als z. B. *p-Amidoazobenzol*; bei ersterem soll der Färbeprozefs durch einen Säureüberschufs rückläufig gemacht werden können, bei letzterem nicht. Der Vf. hat hingegen gefunden, dafs dieser Unterschied nicht besteht. In beiden Fällen begünstigen geringe Säuremengen die Farbstoffaufnahme, während gröfsere Säuremengen hemmend wirken. (Z. f. Farben- u. Textilindustrie **2**. 215—19. 1/6. Bielitz.) Prager.

E. Rolffs, *Dreifarbendruck auf Gewebe.* Der Vf. hat das Prinzip des im Papierdruck angewandten Dreifarbendruckverfahrens auf den Textildruck übertragen. Die Druckwalzen werden spiralförmig mit einer lichtempfindlichen Schicht überzogen. Von dem Bilde wird ein Rasterfilm hergestellt, der Film mittels einer Schicht, welche Licht durchläfst und die lichtempfindliche Walzenschicht nicht angreift, auf die Walze gebracht, dann an der Sonne oder bei elektrischem Licht kopiert und das Bild entwickelt. Der Vf. benutzt Chromfischleim, welcher die Eigenschaft hat, an den belichteten Stellen in W. unl. zu sein, während er an den belichteten Stellen l. ist. Die Walze braucht also blofs in W. gedreht zu werden; der Leim fällt an den nicht belichteten Stellen ab, und das blanke Kupfer tritt hervor. Die Schicht läfst man alsdann trocknen, erhitzt die Walze, bis der Fischleim in eine harte M. übergegangen ist. Dann wird die Walze geätzt.

Bei Anwendung des Dreifarbendruckes gelingt es, Muster mittels dreier Walzen auf Kattun zu erzeugen, zu deren Herstellung anderenfalls mindestens zehn Walzen gebraucht werden. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 221—24. 1/6. Siegfeld.) Prager.

R. Lepetit, *Das Zerstäubungsverfahren von J. Cadgène.* Das im Jahre 1898 von J. Cadgène in Lyon eingeführte Verf. besteht darin, dafs der zu färbende Stoff an einer Reihe von Düsen (Zerstäubern) vorbeiläuft, welche eine gefärbte Lsg. aus verschiedenen Behältern aufsaugen und als feinen Dunst gegen den Stoff blasen; es werden so gleichsam farbige Wolken oder gefärbter Tau auf dem Stoffe niedergeschlagen. Zu dem Verf. eignen sich hauptsächlich Seidenstoffe. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 224—25. 1/6. Garessio [Italien].) Prager.

R. Lepetit, *Beiträge zur Kenntnis der sulfithaltigen Quebrachoextrakte.* Bei vollständiger Erschöpfung des Quebrachoholzes erhält man Extrakte, welche in der Kälte zähfl., harzig und in k. W. nur swl. sind. Derartige Extrakte können nach dem Verf. DRP. 91603 durch Behandlung mit Disulfiten aufgeschlossen und ll. gemacht werden. Vf. hat den Umwandlungsprozefs analytisch verfolgt u. gefunden,

daſs in dem l. gewordenen Extrakt durch Säurezusatz die dem angewandten Disulfit oder Sulfit entsprechende SO_2-Menge nicht mehr ausgetrieben werden kann, daſs die fehlende SO_2-Menge in dem Rückstand zum Teil oder ganz in Form von organisch gebundenem Schwefel vorhanden ist, und daſs die färbenden Eigenschaften der neuen sulfierten Extrakte bedeutend modifiziert worden sind. Aus den Tabellen geht hervor, daſs bei gleichbleibendem Disulfitzusatz die Menge des gebundenen SO_2 durchschnittlich mit der Temperatur steigt, dieselbe bei gleicher Temperatur mit steigendem Disulfitzusatz zunimmt, der Gehalt an gebundenem SO_2 mit der Einwirkungsdauer im allgemeinen zunimmt, aber ziemlich rasch ein Maximum von $5^1/_2$% gebundenem SO_2 erreicht, welche Menge auf Trockensubstanz des Quebrachoextraktes bezogen = ca. 16,4% SO_2 ausmacht.

Auch mit neutralen Sulfiten wird die Umwandlung des Quebrachoextraktes erreicht, und zwar schneller als mit Disulfiten. Die gebundene SO_2-Menge ist nur unbedeutend höher. Aber die neutralen oder schwach alkal. sulfierten Extrakte oxydieren sich sehr rasch unter Abnahme der austreibbaren SO_2, welche, wie Analysen zeigten, in SO_3 übergeht, während die Menge der organisch gebundenen SO_2 konstant bleibt. (Die Chem. Ind. **26**. 221—28. 15/5.) Woy.

Walther Lippert, *Über Neuerungen in der Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen.* (Forts. u. Schluſs von C. **1903**. I. 1104.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 98—100. Mai. 122—25. Juni.) Roth.

A. Heupel, *Die Zusammensetzung der Öllacke und die Beurteilung des praktischen Wertes derselben.* Vf. bespricht zunächst die Zus. der Öllacke in ihren verschiedenen Sorten. Eine analytische Methode zur Unters. derselben gibt es bisher nicht, wenn auch der Praktiker die Öllacke wohl zu beurteilen versteht. Jedenfalls ist aber die Zus. eines Öllackes für die Beurteilung seines Gebrauchswertes von gar keiner Bedeutung. Es wäre deshalb empfehlenswert, die Öllacke nicht nach ihrer Zus., sondern nach dem Zweck zu benennen, dem sie dienen sollen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 125—28. Juni.) Roth.

Chas. A. Fawsitt, *Flüssige Sikkative und ihre trocknenden Eigenschaften.* Flüssige *Sikkative* sind Gemenge von leinöl- u. harzsauren Salzen mit Terpentinöl; sie werden zur Beschleunigung des Trocknens den Ölfarben, besonders auch den Anstrichfarben, zugesetzt. Vf. hat eine Anzahl Handelsprodd. untersucht und gefunden, daſs sie 20—46% nicht flüchtiger Bestandteile enthielten, und daſs ihre D. im allgemeinen proportional dem Gehalt an festen Stoffen zunimmt. Es wurden sodann Trocknungsverss. gemacht mit *Leinölen* verschiedener Herkunft, sowie mit den gewöhnlichen Verfälschungsmitteln desselben (*Baumwollsaat-*, *Rüb-* u. *Harzöl*); während die ersteren auf Glasplatten bei 12—15° in 170—190 Tagen hart wurden, fand bei letzteren keine Trocknung statt. Auf Zusatz von $^1/_8$ Gewicht flüssigen Sikkativs geschah bei ersteren die Trocknung in rund 7 Stdn., bei Baumwollsaat- und Rüböl garnicht, bei Harzöl in etwa 24 Stdn. Die Ggw. von Farbstoffen im Leinöl steigert noch die trocknende Wirkung des Sikkativs, wobei sich allerdings die Farbstoffe untereinander verschieden verhalten. Die energischste Wirkung bekommt man, wenn die mit Leinöl angeriebenen Farben sofort nach dem Zusatz von Sikkativ verstrichen werden. Verschiedene Leinölsorten ergaben praktisch gleiche Resultate. Aus weiteren Verss. ging hervor, daſs es keinen Zweck hat, mit dem Zusatz von Sikkativ zum Leinöl höher zu gehen als 1 : 8. Die sogenannten *Patentsikkative* (Gemische von Ölen mit festen Stoffen, wie Pariserweiſs, Tonerde, Gips und wenig Bleiacetat und -borat oder Manganacetat, -borat und -sulfat, die eine dem Glaserkitt ähnliche Konsistenz haben) lösen sich langsam in Leinöl auf und haben durchweg eine geringere Trockenwirkung als die flüssigen Sikkative.

Vf. zeigt sodann, daſs verschiedene Proben desselben Farbstoffs (*Terra di Siena*) ganz verschieden schnell trocknende Farben liefern können. Im Licht findet die Trocknung nur wenig schneller als im Dunkeln statt. Für reine *Bleifarben* (Bleiweiſs, Mennige) benutzt man besser kein Sikkativ, sondern versetzt die mit Leinöl angeriebenen Farben mit 2—3% Manganborat. Zum Beizen von Holz reibt man die Farben direkt mit flüssigem Sikkativ an. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 538—542. 15/5. [7/4.*] Schottischer Bezirksverein.) RASSOW.

A. L. Lumière und **A. Seyewetz**, *Über die Zerstörung des „dichroitischer Schleier" genannten photographischen Schleiers.* Der durch die Fluoreszenz des organischen Substrats der photographischen Platte nach dem Entwickeln und Fixieren charakterisierte, sogenannte „dichroitische Schleier" kann sowohl bei der Entwicklung, wie auch bei der Fixage gebildet werden; er besteht allem Anschein nach aus einer sehr silberreichen Ag-Verb., die geringe Mengen organischer Substanz enthält und eine der des Collargols ähnliche Zus. besitzt. Der beim Fixieren gebildete Schleier dringt tiefer in das Innere des Bildes ein als der sich mehr auf die Oberfläche erstreckende Schleier, der seinen Ursprung dem Entwicklungsprozeſs verdankt; ersterer kann durch Behandlung mit einer 3%ig. NH_4-Persulfatlsg. und darauffolgende Fixage mit Na-Disulfit, letzterer durch Behandlung mit nascierendem H_2S (Na-Thiosulfat + Citronensäure) beseitigt werden. In beiden Fällen anwendbar u. am meisten zu empfehlen ist ein Verf., welches auf einer Oxydation des Ag des Schleiers beruht: man läſst auf die zu behandelnde Platte eine neutrale 1‰ig. $KMnO_4$-Lsg. einwirken u. löst den ausgeschiedenen Braunstein durch Eintauchen in eine Lsg. von Na-Disulfit. (Mon. scient. [4] **17**. 393—95. Juni.) HENLE.

H. Strache, *Die Vergasung des Kohlenstoffs beim Heiſsblasen im Generator.* Die Verss. von WIELANDT (J. f. Gasbel. **46**. 201; C. **1903**. I. 1054) bestätigen, daſs Kohlenstoff in mit Gebläseluft betriebenen Generatoren, also in Ggw. von überschüssigem O_2 in den unteren Koksschichten, zu CO_2 verbrennt, daſs nur dann, wenn es mit einer genügend dicken Schicht C zusammentrifft, zu CO reduziert wird. Vf. nimmt jedoch an, daſs bei der verhältnismäſsig geringen Berührungsfläche zwischen dem festen Koks und der umgebenden Luft im ersten Moment sich CO bildet, und daſs in der nicht weit entfernten Sauerstoffzone CO zu CO_2 verbrennt. Dieses CO_2 wird die höheren Koksschichten, so lange sie k. sind, unverändert passieren, und erst in dem Maſse, als sie heiſser werden, zu CO reduziert werden, bis schlieſlich die ganze Kokssäule die Temperatur des in kalter Luft verbrennenden heiſsen Kohlenstoffs angenommen hat (1700°) und nur mehr CO entweicht. WIELANDT hat bei seinen Verss. die Koksschicht so niedrig gewählt, daſs die Reduktion des CO_2 zu CO fortfiel und der oberste Teil die Höchsttemperatur von 1850° hatte. Vf. hält es nicht für rationell so zu arbeiten, da die entweichenden Gase, wenigstens wenn man nicht mit Regenerator arbeitet, einen sehr beträchtlichen Teil der entwickelten Wärme mit fortnehmen. Um diese Wärme auszunutzen, muſs sich oberhalb der heiſsen Verbrennungszone eine Schicht von Koks befinden, die diese Abwärme aufspeichert; ist sie so warm geworden, daſs in ihr eine beträchtliche Reduktion von CO_2 zu CO stattfindet, so hört man mit dem Heiſsblasen auf und beginnt mit dem Gasmachen. Falls man mit Regeneratoren arbeitet, kann man praktisch sogar so lange heiſs blasen, bis nur noch CO aus dem Generator entweicht, welches dann zur Heizung der Regeneratorkammern nutzbar verwendet wird. Die mittlere Temperatur des Generators soll auch bei dem DELWIK'schen Verf. 1000° nicht übersteigen. (J. f. Gasbel. **46**. 434—36. 30/5. Wien. Techn. Hochschule.) RASSOW.

H. Dicke, *Über Wassergasautocarburation in Leuchtgasanstalten.* Vf. berichtet über Betriebsresultate, die in Leuchtgasanstalten beim Einleiten von *Wassergas* (System DELWIK-FLEISCHER) in die Leuchtgasretorten erhalten wurden. Es zeigte sich, daſs durch das Einleiten des blaubrennenden H_2-CO Gemisches die Leuchtkraft des Leuchtgases nicht proportional der Wassergasbeimischung sinkt, da durch das Ausspülen der Retorten die Zers. der schweren KW-stoffe an den h. Retortenwänden erheblich vermindert wird. Diese *Autocarburation* läſst sich auch an dem geringen Absatz von Retortenkohle erkennen. Immerhin muſs man für die Verwendung in Schnitt- und Argandbrennern die Leuchtkraft des Mischgases durch Benzolcarburierung verbessern. Für den Betrieb von Auerbrennern ist dies nicht nötig, und der geringere Heizwert des Mischgases wird durch die höhere Verbrennungstemperatur, auf die es ja bei der Lichtemission der Glühstrümpfe wesentlich ankommt, ausgeglichen. Vf. berechnet, daſs wenn die gesamte Ausbeute an verkäuflichem Gasanstaltskoks in Wassergas umgewandelt u. in die Retorten autocarburierend eingeleitet würde, die zur Zeit in Deutschland verbrauchte Menge *Leuchtgas* mit 1,2 Millionen Tonnen Steinkohlen, statt der jetzt vergasten 3,45 Millionen Tonnen produziert werden könnte, wobei natürlich für den Verbrauch zum Heizen u. in Motoren eine dem geringeren Heizwert entsprechende gröſsere Menge Mischgas in Rechnung gesetzt wurde. Auch für andere Mischungen berechnet Vf. die Kosten und zeigt die Ersparnisse gegenüber dem gewöhnlichen Leuchtgas. (J. f. Gasbel. **46**. 411—417. 23/5. Frankfurt a. M. Frankfurter Wassergassyndikat. System DELWIK-FLEISCHER.) RASSOW.

G. Polack, *Aerogengas und Acetylen.* Infolge der Anfeindungen, denen das *Aerogengas* (Gemisch von Pentandämpfen und Luft) von seiten der Calciumcarbidfabrikanten ausgesetzt ist, vergleicht Vf. die Eigenschaften dieser beiden zur Beleuchtung dienenden Gase. Er kommt zu dem Resultat, daſs Gemische von Aerogengas mit Luft in engeren Grenzen explosibel sind, als die mit Acetylen, wozu noch die Explosibilität des Acetylens, als einer endothermischen Verb., an sich kommt. Kältebeständigkeit läſst sich beim Aerogengas dadurch erreichen, daſs man im Winter ein leichter siedendes KW-stoffgemisch anwendet als im Sommer, und daſs man möglichst trockne Luft zum Verdampfen benutzt; die Rohrleitungen sind natürlich frostfrei zu legen, wie bei Leuchtgas. Nach Berechnungen des Vf.'s stellt sich Aerogenglühlicht für 1000 HK-Stunden auf 17,5 Pfennig, Acetylenlicht auf 60 Pfennig und Acetylenglühlicht auf 29,9 Pfennig. (J. f. Gasbel. **46**. 437—40. 30/5. Hannover. Aerogengasgesellschaft.) RASSOW.

C. Killing, *Zur Theorie des Gasglühlichts.* Vf. hat früher experimentell nachgewiesen (J. f. Gasbel. **39**. 697; C. **97**. I. 213), daſs der für sich nur wenig leuchtende Strumpf von reinem *Thoroxyd* zu hellem Leuchten kommt, wenn ihm geringe Mengen bestimmter Oxyde u. Metalle, die bei höherer Temperatur sich leicht oxydieren und reduzieren können, inkorporiert werden. So wirken 0,25% Uranoxyd, 0,15% Chromoxyd und 0,5% Platinmetalle. Die Überlegenheit des Ceroxyds über die anderen Zusätze beruht auf seiner geringen Flüchtigkeit. Da Oxyde von Metallen, die nur eine Oxydationsstufe haben, keine Vermehrung der Lichtemission des Thoroxyds hervorbringen, so hat Vf. die Vermutung ausgesprochen, daſs durch die veränderlichen Oxyde eine katalytische Beschleunigung der Verbrennung des Gases hervorgerufen wird, welche die Temperatur des Flammenmantels und damit die Lichtemission des Glühkörpers wesentlich erhöht. Diese Theorie ist gestützt worden durch BUNTE (J. f. Gasbel. **40**. 20; C **97**. II. 1123), der nachwies, daſs die Bestandteile des Knallgases, für sich allein erhitzt, sich erst bei 650° verbinden, in Ggw. von Ceroxyd aber schon bei 350°.

Da die Endprodd. der langsamen oder schnellen Verbrennung des Leuchtgases die gleichen sind, läßt sich durch chemische Analyse nur schwer ein Beweis für die Hypothese des Vf.'s bringen. Vf. hat aber durch kalorimetrische Bestimmungen nachweisen können, daß die von dem verbrennenden Gase in Form von Wärme abgegebene Energie abnimmt, wenn man in die Flamme einen Glühkörper bringt (Wärme der Flamme ohne Glühkörper 4091 Kal., mit Glühkörper 3971 Kal.). Da diese Zahlen aber dadurch fehlerhaft werden können, daß verschiedene Glühkörper durch ihre etwas abweichende Form verschiedene Wärmeabgaben bei derselben Flamme erzeugen, hat Vf. die Wirkung der Strahlungsvermehrer an ein und demselben Glühkörper beobachtet. Es wurden Glühkörper von reinem ThO_2 hergestellt, und nachdem sie in der Auerlampe aufgehängt waren, die Wärmeentw. der Lampe bestimmt. Dann wurde der Strumpf mit einer alkoh. Cernitratlsg. getränkt und nach vorsichtigem Ausglühen wieder in das Kalorimeter gebracht; die abgeleitete Wärmeenergie nahm im Durchschnitt um 14% ab und die strahlende Energie um denselben Wert zu. Diese Steigerung der strahlenden Energie, die von dem imprägnierten Glühstrumpf wesentlich als Licht entsandt wird, ließ sich auch direkt messen, wobei fast genau dieselben Zahlen erhalten wurden. Überzieht man den Thorstrumpf mit Spuren von Platinmetallen, so kommt man zu ganz ähnlichen Werten, wie bei Ceroxyd, während eine Imprägnierung mit Thoroxyd, Yttrium- oder Erbiumoxyd keine Vermehrung der Strahlung hervorruft.

Die Sauerstoffüberträger (Platinmetalle u. Ceroxyd) bewirken, wenn sie in dem schaumigen Thoroxyd fein verteilt sind, eine intensive Verbrennung; die dabei erzeugte Wärme wird verstrahlt, und da die Gesamtsumme der erzeugten Energie immer dieselbe sein muß, so nimmt entsprechend der höheren Strahlungswärme die Wärme in den Abgasen ab. (J. f. Gasbel. **46**. 445—50. 6/6. Düsseldorf.) Rassow.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 6b. Nr. 142502 vom 17/10. 1901. [25/6. 1903].

Sydney Young, Clifton b. Briston (Engl.), *Verfahren zur Gewinnung wasserfreien Alkohols aus Spiritus mittels fraktionierter Destillation und ohne wasserentziehende Chemikalien.* Gemische von A., Bzl. und W. oder von A. und Bzl. gehen bei der Dest. in konstantem Verhältnis über, u. zwar sieden sie bei niedrigerer Temperatur als die einzelnen Komponenten. Das Gemisch von A., Bzl. und W. siedet aber auch noch niedriger als das Gemisch von A. und Bzl. (ohne W.). Wird daher eine Mischung von 90—94%ig. A. mit Bzl. der Dest. unterworfen, so geht zuerst ein Gemisch von W., A. und Bzl. über, bis kein W. mehr vorhanden ist, dann erhält man eine Fraktion, die A. und Bzl. enthält, während schließlich im Destilliergefäß reiner *wasserfreier Alkohol* zurückbleibt, der noch destilliert werden kann. An Stelle von Bzl. lassen sich auch andere KW-stoffe, Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, Bromäthyl, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Ketone und andere Substanzen verwenden.

Kl. 8k. Nr. 142963 vom 13/9. 1901. [22/6. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 139834 vom 6/2. 1901; vgl. C. **1903**. I. 743.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Färben mit den nach dem Verfahren des Patents 139633 erhaltenen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Nicht nur der gemäß Patent 129845 (C. **1901**. I. 839) erhältliche

blaue Farbstoff, sondern auch die gemäfs Patent 139633 (C. **1903**. I. 747) aus *β-Amidoanthrachinon* erhältlichen Farbstoffgemische werden auf der Faser fixiert, wenn man mit alkal. Küpungsmitteln, z. B. Natriumhydrosulfit, küpt und aus der Küpe auf die Faser auffärbt. So erhält man auf Baumwolle direkt blaue Nüancen, die an der Luft grün werden.

Kl. 8k. Nr. 143048 vom 5/11. 1901. [22/6. 1903].

Neue Augsburger Kattunfabrik, Augsburg, *Verfahren zum Ätzen gefärbter Gewebe durch Zinkstaub und neutrales Kaliumsulfit.* Die auf der Faser fixierten Farbstoffe p-Nitrobenzol-azo-β-naphtol u. α-Naphtalin-azo-β-naphtol werden dadurch weifs geätzt, dafs man die Gewebe mit einer Druckfarbe bedruckt, die als ätzendes Mittel Zinkstaub und neutrales Kaliumsulfit enthält. Gegenüber der Verwendung von Natriumsulfit bietet das Kaliumsulfit den Vorzug gröfserer Löslichkeit.

Kl. 10b. Nr. 142862 vom 20/12. 1900. [12/6. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 136322 vom 2/10. 1900; C. **1902**. II. 1227.)

Ernst Trainer, Bochum, *Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für Briketts aus den Abfalllaugen der Sulfitzellulosefabrikation.* Den Sulfitzelluloseabfalllaugen werden während des Eindampfens, also bei erhöhter Temperatur, Teerprodd., Asphalt, Harz, Wachs oder Leim zugefügt. Hierdurch soll die Zers. der Schwefelverbb. erleichtert werden.

Kl. 12i. Nr. 142895 vom 4/6. 1902. [22/6. 1903].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverfahren.* Die im Schwefelsäurekontaktverf. unwirksam gewordene Kontaktmasse erhält wieder ihre volle Leistungsfähigkeit, wenn man dem Röstgasstrom geringe Mengen von flüchtigen Halogenverbb. beimischt, so lange, bis die Regeneration beendet, bezw. eine Verflüchtigung der verunreinigenden Substanzen nicht mehr zu konstatieren ist. Als solche Halogenverbb. werden in der Patentschrift genannt: Chlorwasserstoff, Chlorammonium, Schwefelchlorid (S_2Cl_2), Sulfurylchlorid, Phosgen, halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe, wie Äthylenbromid, Monochlorbenzol, Trichlortoluole, gechlorte Naphtaline, Säurechloride etc. An Stelle des Röstgasstroms kann man auch Luft oder ein sonstiges indifferentes Gas benutzen, doch ist ersterer aus praktischen Gründen vorzuziehen, da man alsdann keinerlei Betriebsstörung erleidet, wie dies bei der bekannten Verwendung von Chlor (vgl. Patentschrift 115333; C. **1900**. II. 1090) infolge der erforderlichen Abstellung des Röstgasstroms der Fall ist.

Kl. 12i. Nr. 142931 vom 9/11. 1900. [19/6. 1903].

Ludwig Meyer, Hannover-Hainholz, *Verfahren zur Darstellung von Flufssäure.* Der Flufsspat wird mit Schwefelsäure in der Kälte gemischt, das sirupartig fliefsende, ganz gleichmäfsige Mischprod. auf einzelnen Platten in flacher Schicht ausgebreitet, dann das Gestell mit den Platten in die Retorte eingefahren und letztere von aufsen erhitzt. Durch das Abdestillieren aus dünner Schicht wird die Entw. von freier Schwefelsäure vermieden, und die Apparate werden infolgedessen weniger angegriffen. Ferner geht die ganze Operation schneller vor sich, und der Flufsspat wird völlig aufgeschlossen. Dadurch, dafs die Retorte allseitig vom Feuer umspült ist, wird es auch ermöglicht, an Stelle des bisher aus Blei gefertigten Oberteils überall Eisen anwenden zu können. Nach dem Abtrieb wird der Wagen ausgeschoben und schnell ein vorher frisch chargierter nachgeschoben, wodurch weder Wärme- noch Zeitverluste entstehen. Der abgetriebene Wagen kann nach dem schnell erfolgenden Erkalten von dem völlig flufssäurefreien Rückstande ohne Be-

lästigung befreit werden, während das Ausmeifseln der flufssäurehaltigen Rückstände bei den bisher verwendeten Retorten nur schwierig ausführbar war.

Kl. 12i. Nr. 142856 vom 16/7. 1901. [20/6. 1903].

Triplex, Gesellschaft für Sole-Verdampfung im Vakuum m. b. H., Aachen, *Verfahren zur Reinigung von Sole von Kalksalzen.* Die Sole wird in bekannter Weise mit gefälltem Magnesiumcarbonat behandelt. Die Wiedergewinnung des letzteren erfolgt dadurch, dafs man nach dem Abfiltrieren des Calciumcarbonats das Filtrat bis zur Ausscheidung des gröfsten Teiles des Kochsalzes eindampft und das in der verbleibenden Mutterlauge vorhandene Magnesiumsalz nach eventuell vorangegangener Behandlung der Lauge mit Chlorcalcium zwecks Fällung von Schwefelsäure als Gips mittels gelöschten Kalks und Kohlensäure in Magnesiumcarbonat umwandelt.

Kl. 12q. Nr. 142897 vom 2/4. 1902. [19/6. 1903].

Georg Eichelbaum, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von haltbaren Halogenstärkeverbindungen.* Die Halogenstärkeverbb. sind bekanntlich kolloidale, lösliche, schleimige Körper, welche schon durch W. und durch A. leicht zersetzt werden. Durch ihre kolloidale Form und Zersetzlichkeit wird die Isolierung schwierig, wenn nicht unmöglich. Die Isolierung wird jedoch leicht bewirkt durch die gleichzeitige Benutzung der Eigenschaft der Stärke, durch Tannin unlöslich niedergeschlagen zu werden. Überträgt man dieses Fällungsverf. auf die Halogenstärke, so setzt sich auch der Halogenstärkend. glatt ab. Dieser Nd. ist keine Verbindung von Halogenstärke mit Tannin, sondern das Tannin besitzt lediglich die Eigenschaft, solange es im Überschufs vorhanden ist, die Halogenstärke zu fällen und ihr Haltbarkeit zu geben. Sobald das Tannin quantitativ, sei es durch vieles Auswaschen, sei es durch Extraktion des trockenen Prod. mit A. entfernt wird, verlieren die Halogenkörper die wichtigen Eigenschaften der Unlöslichkeit u. Haltbarkeit. Deshalb darf auch das Tannin nicht völlig entfernt werden; eine geringe Beimengung ist für die Verwendung nicht schädlich. Die tanninhaltige *Jodstärke* ist auch in trockenem Zustande glänzend blau, die *Bromstärke* hellbraun. Die so dargestellten Halogenstärkefällungen enthalten das Halogen in einer leicht abspaltbaren und im Organismus zur Wirkung kommenden Form und sollen als Heilmittel Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 142997 vom 20/9. 1902. [25/6. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Dibromaminoanthrachinoncarbonsäure.* Es wurde gefunden, dafs die aus β-Anthrachinoncarbonsäure (Patent 80407, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 579; C. **95**. II. 72) durch Nitrieren und Reduzieren erhältliche *Amidoanthrachinoncarbonsäure* ein Dibromderivat liefert, das zur Darst. wertvoller Anthrachinonfarbstoffe geeignet ist. Die β-Anthrachinoncarbonsäure wird durch 1 Mol. Nitriersäure in Mononitroanthrachinoncarbonsäure übergeführt. In der berechneten Menge Alkali gelöst und mit etwa 4 Tln. Schwefelnatrium reduziert liefert diese amidoanthrachinoncarbonsaures Natrium, welches teils ausgeschieden, teils gelöst ist und durch Kochsalz gefällt werden kann. Dieses Natriumsalz bildet in trockenem Zustande ein braunrotes Pulver; seine wss. Lsg. ist gelbrot und scheidet auf Zusatz von Natronlauge das Natriumsalz, auf Zusatz von SS. die freie Amidocarbonsäure aus. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb. Die so gewonnene Amidocarbonsäure hat Farbstoffcharakter und färbt Wolle in lebhaften ziegelroten Tönen. Sie ist nicht einheitlich, besteht vielmehr aus einer leichter und einer schwerer in W. l. Verb. Eine Trennung in die einzelnen Bestandteile ist nicht erforderlich, vielmehr kann das Rohprod. direkt weiter verwendet werden. Durch Einw. von

Brom auf die Lsg. oder Suspension entsteht *Dibromamidoanthrachinoncarbonsäure*, ein orangerotes bis braunrotes Pulver, l. in Soda mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Erwärmt man die Lsg. in konz. Schwefelsäure mit Borsäure, so geht die gelbe Färbung in eine intensiv bläulichrote über; nach kurzer Zeit zeigt diese Lsg. eine starke gelbrote Fluoreszenz. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man den hochschm. Hauptbestandteil des Prod. in reiner Form vom F. ca. 340°. Mit aromatischen Aminen entstehen Verbb., die in Form ihrer Sulfosäuren wertvolle blaue Farbstoffe sind.

Kl. 22a. Nr. 142497 vom 3/6. 1902. [20/6. 1903].

Dahl & Comp., Barmen, *Verfahren zur Darstellung eines gemischten Disazofarbstoffes.* Die in alkal. Lsg. bereiteten Kombinationen der *Amidonaphtolsulfosäure R* mit den Zwischenprodd. aus Tolidin, bezw. Dianisidin und einer aromatischen Orthooxycarbonsäure, wie z. B. Salicylsäure oder Kresotinsäure zeichnen sich dadurch aus, daſs ihre Ausfärbungen auf Baumwolle durch die Nachbehandlung mit Diazonitrobenzol wertvolle schwarze Färbungen liefern.

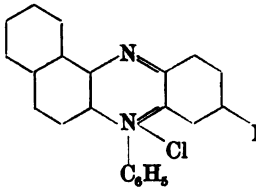
Kl. 22a. Nr. 142498 vom 5/7. 1902. [18/6. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 142497 vom 3/6. 1902; vorstehend.)

Dahl & Comp., Barmen, *Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe.* Die Eigenschaft, mit Diazonitrobenzol schwarze oder braunschwarze Färbungen zu liefern, kommt noch einer gröſseren Anzahl gemischter Disazofarbstoffe zu, welche Amidonaphtolsulfosäure R (*2,3,6-Amidonaphtolsulfosäure*) als Komponente enthalten. Man kann nämlich an Stelle der im Hauptpatent (vorstehend) genannten Komponenten auch verwenden: Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamidostilbendisulfosäure und p-Phenylendiamin einerseits und Salicylsäure, m-Kresotinsäure, o-Nitrophenol, 1,4-Naphtolsulfosäure, m-Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H$ = 1 : 2 : 6 : 4) und Amidophenolsulfosäure III andererseits.

Kl. 22c. Nr. 142947 vom 10/9. 1902. [22/6. 1903].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arylderivaten alkylierter Isorosinduline.* Während durch Einw. reduzierender Mittel die alkylierten *Isorosinduline*, deren typischer Vertreter das bekannte Neutralblau ist, in der Regel in Leukoderivate übergeführt werden, wirken Schwefelalkalien unter geeigneten Bedingungen substituierend, und es entstehen bisher unbekannte, schwefelhaltige Derivate. Versetzt man z. B. die alkoh. Lsg. des diäthylierten Neutralblaues (Formel nebenstehend) mit einer Lsg. von Schwefelnatrium, so wird die rotviolette Lsg. grünstichig blau, und es scheiden sich kleine Kristalle des neuen Schwefelderivats aus, die nach dem Waschen mit A. völlig rein sind. Die Substanz ist in W. u. den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln unl., in Salzsäure swl., in verd. Schwefelsäure etwas mehr mit tiefindigblauer Farbe. Die Verb. enthält ein Atom Schwefel im Molekül und gibt beim Erhitzen mit aromatischen Aminen unter Entw. von Schwefelwasserstoff safraninartige Körper, die sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe l.; die Lsgg. in A. zeigen violette bis blaue Töne und rotbraune Fluoreszenz. Es sind blaue basische Farbstoffe, die auf tannierter Baumwolle indigoähnliche Töne färben. Sie lassen sich durch Einw. von Sulfierungsmitteln in wasserlösliche Sulfosäuren überführen, die groſsen technischen Wert besitzen; sie färben Wolle in saurem Bade ebenfalls in dunkelblauen Tönen von lebhaftem, indigoähnlichem Schein. Die Färbungen sind



hervorragend lichtecht, vollkommen alkaliecht und zeigen vozügliche Wasch- und Walkechtheit.

Kl. 23e. Nr. 141703 vom 10/6. 1902. [19/6. 1903].

Charles Sudre, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Glycerin aus Destillationsrückständen vergorener Massen wie Schlempe und dergleichen.* Man läfst die vorher angesäuerte Schlempe an den auf höchstens 300° erhitzten Wänden eines luftverdünnten Raumes herabrieseln; gleichzeitig erteilt man dem aus der Schlempe entwickelten Dampf eine kreisende Bewegung und überhitzt zugleich den Dampf. Hierdurch werden die mitgerissenen, festen Teile abgeschieden u. das Entweichen des Glycerins befördert.

Kl. 39b. Nr. 142832 vom 16/1. 1902. [22/6. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 128120 vom 21/3. 1901; vgl. C. **1902**. I. 387.)

Dr. Zühl & Eisemann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen.* Als Kampferersatzmittel werden an Stelle von Triphenyl-, Trikresyl- und Trinaphtylphosphat deren Halogensubstitutionsprodd. verwendet. In der Patentschrift sind erwähnt die neutralen Phosphorsäureester von *Dichlorphenol*, *Tetrachlorphenol*, *Dichlorkresol*, *Dichlornaphtol*, *Tetrachlornaphtol;* das reine Monochlorphenylphosphat schm. bei 118°; Dichlorphenylphosphat bei 96°.

Kl. 39b. Nr. 142971 vom 18/5. 1902. [22/6. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 128120 vom 21/3. 1901; früheres Zus.-Pat. 142832, vorstehend.)

Dr. Zühl & Eisemann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen.* Die Verbrennbarkeit zelluloidartiger MM. wird noch mehr herabgesetzt, wenn man als Kampferersatzmittel an Stelle der neutralen Phosphorsäureester der Phenole, Kresole und Naphtole solche Ester der Phosphorsäure anwendet, welche neben den Phenolresten Alkoholreste enthalten. Die gemischten Ester werden dargestellt, indem man Phosphoroxychlorid mit A. und dem betr. Phenol umsetzt. Sie bilden ölige, bezw. schmalzartige Prodd., die im Vakuum ohne Zers. destillieren; sie sind ll. in A., Ä., Aceton u. dergl.; unl. in W. In der Patentschrift sind als Beispiele angeführt: *Diphenylphosphorsäureäthylester*, *Kresylphosphorsäuredimethylester* und *Dinaphtylphosphorsäureamylester.*

Kl. 40a. Nr. 142933 vom 21/9. 99. [22/6. 1903.]

August Gasch, München-Ost, *Verfahren zum Entzinken von zinkhaltigen Kiesabbränden.* Die Abbrände werden mit konz. Schwefelsäure behandelt, dann nochmals bei schwacher Rotglut geröstet und schliefslich systematisch ausgelaugt.

Kl. 48a. Nr. 142925 vom 18/12. 1901. [22/6. 1903].

Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen, *Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Kontakt.* Die Metalle werden an denjenigen Stellen, welche mit den zu überziehenden Gegenständen nicht in Berührung kommen, mit einem Schutz (Lacküberzug etc.) versehen, der das nutzlose Niederschlagen von Metallen an diesen Stellen verhindert.

Kl. 53i. Nr. 142302 vom 6/1. 1901. [6/6. 1903].

Jean Peeters, Schaerbeek b. Brüssel, *Verfahren zur Reinigung von Hefeextrakten.* Durch Verdauung gewonnener roher teigförmiger Hefeextrakt wird wiederholt mit A. von 95° Gay-Lussac behandelt, wodurch aus demselben die den üblen Geschmack und Geruch bedingenden und die wertlosen und schädlichen Stoffe ausgewaschen werden; zu dem Ende mufs so viel A. genannter Stärke ver-

wandt werden, daſs die Stärke beim Vermischen mit immer frischem A. nie unter 90° G.-L. fällt. Der gereinigte Extrakt wird in W. gelöst und das Extrakt zur Teigform oder zur Trockne verdampft.

Kl. 57b. Nr. 142489 vom 7/5. 1902. [15/6. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Ersatzmittel für die ätzenden und kohlensauren Alkalien in photographischen Entwicklern.* Die Mehrzahl der in der Photographie gebräuchlichen Entwickler wirkt auf das latente photographische Bild nur in Ggw. von Alkalien. An Stelle von fixen, kohlensauren oder flüchtigen Alkalien wurden schon Borax, Zuckerkalk, Ferrocyankalium, Trinatriumphosphat u. a. für den erwähnten Zweck vorgeschlagen. Gewisse Übelstände sollen nunmehr durch Anwendung der Alkalisalze des *Glykokolls* vermieden werden. Günstige Ergebnisse werden angeführt für folgende Entwickler: Pyrogallol, Hydrochinon, Brenzkatechin, Glycin (p-Oxyphenylglycin), Eikonogen (Amidonaphtolsulfosäure), Adurol (Brom-, bezw. Chlorhydrochinon), Edinol (Oxyamidobenzylalkohol).

Kl. 80b. Nr. 142272 vom 28/9. 1902. [26/5. 1903].

Reinhold Bauchspieſs, Kunitz b. Jena, *Verfahren zur Herstellung wasserdichten und ausschlagfreien Cements.* 100 kg fertig gebrannter noch nicht gemahlener Cement wird mit einem in 10 l kochenden W. aufgeschlämmten Gemisch von 245 g Stearin, 12 g Pottasche und 10 g Kolophonium übergossen, worauf die M. getrocknet und fein vermahlen wird. Dieser Cement soll besonders zur Kunststeinfabrikation dienen, da die aus ihm hergestellten, farbigen Kunststeine unverändert bleiben und daher die Reinheit der Farben und damit ihr schönes Äuſsere bewahren.

Bibliographie.

Campbell, H. H., The Manufacture and Properties of Iron and Steel. New edition, rewritten and brought up to date. New-York 1903. roy. 8. with numerous illustrations. cloth. Mark 25.

Günther, E., Verfahren zur Gewinnung von Kupfer und Nickel aus kupfer- und nickelhaltigen Magnetkiesen. Freiberg 1903. Lex. 8. 32 SS. Mark 2,50.

Howe, H. M., Metallurgical Labororatory Notes. London 1903. 8. 140 pg. cloth. Mark 12,50.

Königsberger, L., Hermann von Helmholtz. Band III. Braunschweig 1903. gr. 8. X u. 142 SS. m. 4 Bildnissen u. 1 Facsimile. Mark 4.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1902—1903. 387, 395 u. 152 SS. m. 9 Bildnissen u. 1 Facsimile. Mark 20.

Heusinger v. Waldegg, E., Die Kalkbrennerei und Cementfabrikation. Mit Anhang: Die Fabrikation der Kalksandsteine. 5., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Leipzig 1903. gr. 8. 400 SS. m. 1 Tafel und 236 Abbildungen. Mark 10.

Jürgensen, C., Prozentische, chemische Zusammensetzung der Nahrungsmittel des Menschen. 2. Auflage. Berlin 1903. gr. 8. Mark 1,20.

Schluſs der Redaktion: den 22. Juni 1903.

Klasse:

Dr. Fritz Frank und Dr. Eduard Marckwald, Berlin. 5/7. 1902.

2. Juli 1903.

6b. G. 16753. **Diastasereiches Produkt**, Verfahren zur Herstellung eines — aus Grünmalz unter Vermeidung der Auflösung der bitterschmeckenden Stoffe der Keime und Hülsen des Malzes. Ludwig Graf, Uerdingen a. Rh. 1/4. 1902.

8i. K. 24679. **Schafwolle**, Verfahren der Bearbeitung der — oder anderer aus Keratin bestehender Fasern; Zus. z. Anm. K. 20699. Dr. Albert Kann, Passaic, V. St. A. 6/2. 1903.

10a. V. 4557. **Bindemittel**, Verfahren zur Herstellung eines die Verkokung magerer Kohlen ermöglichenden —. Douschan de Vulitsch, Paris. 4/2. 1902.

12c. P. 14286. **Phosphorverbindung**, Verfahren zur Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilierbaren —. Dr. Swigel Posternak, Paris. 20/2. 1902.

12q. F. 13406. **Anthrachinonreihe**, Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten tertiärer Basen der —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15/10. 1900.

12q. K. 23752. **Anthranilsäure**, Verfahren zur Darstellung von — aus Sulfoanthranilsäure. Kalle & Co., Biebrich a. Rh 28/8. 1902.

18b. St. 8002. **Phosphorstahl**, Legierung zum Einführen von Phosphor, Mangan und Kohlenstoff in Flusseisen zwecks Erzeugung von —. John Stevenson jr. u. Frank Fred. Marquard, Sharon, V. St. A. 24/10. 1902.

21b. E. 7652. **Elektroden**, Verfahren zur Herstellung von aus Eisen bzw. Eisensauerstoffverbindungen bestehenden — für elektrische Sammler; Zus. z. Anm. E. 7951. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, New Jersey, V. St. A. 21/5. 1901.

22d. L. 17360. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Heinrich Löster, Wien. 1/2. 1902.

80b. D. 11857. **Bimssteinartige Körper**, Verfahren zur Herstellung —. Christian Diesler, Koblenz. 13/9. 1901.

80b. Sch. 19519. **Künstliche Steine**, Verfahren zur Herstellung —. Dr. Gotthilf Schüle, Strassburg i. E. 15/11. 1902.

89c. L. 15711. **Saft**, Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung konzentrierten — aus getrockneten Rübenschnitzeln oder Schnitzeln anderer zuckerhaltiger Pflanzen. Jules Charles Fernand Lafeuille, Kairo. 1/7. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.

16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Die chemischen Kräfte.

23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,80.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Zu dem ermässigten Preise von **2 Mark** ist von uns zu beziehen:

Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie,

als

Leitfaden und zu Repetitionen

für

Mediziner, Pharmazeuten, Chemiker

von

Dr. Hugo Amsel.

Ein Band von 351 Seiten in kl. Octav.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Carlstrasse 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

In unserem Commissionsverlage erschien:

General-Register über die fünf Jahrgänge 1897 bis 1901

des

„Chemischen Centralblatts"

(10 Bände: 1897 I bis 1901 II)

(Autoren- und Sach-Register; Register der Patentnummern),

bearbeitet von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

2 Teile in 1 Band. Lex. 8°. 1297 Seiten (zweispaltig).

Preis **45 Mark.**

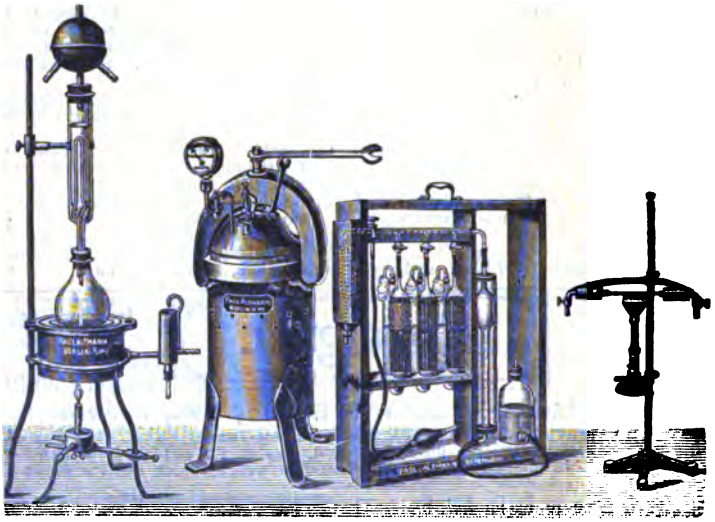
Berlin NW., Carlstr. 11. **R. Friedländer & Sohn.**

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilie

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Im Verlage von **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin** erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 ℳ.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Dr. Sauer und Dr. Göckel,

Berlin W., Wilhelmstr. 49

Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.

Genau justierte, definierte und geprüfte **Mess**

instrumente für **Maass-** und **Gasanalys**

specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie

Titrierte Lösungen nach Preisliste u. Angabe

Ein Werkmeister,

durchaus erfahren in der Einrichtung u

Fabrikation von **bunten chemischen Fa**

ben (Buch- und Steindruckfarben) speci

für Milori- und **Bronceblau,** sucht p

sende Stellung. Prima Referenzen.

ferten sub **J. D. 1733** befördert **R**

dolf Mosse, Berlin SW.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig

Nr. 3. Chemisches 1903. Bd. II.
S. 173—230.
Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Lowry (T. M.), Löslichkeit dynamischer Isomeren 173.

Arrhenius (S.) u. Madsen (Th.), Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine 173.

Berthelot, Neue allgemeine Beziehung zwischen den elektromotorischen Kräften von Salzlagg. 174.

Perrin (J.), Unters. der Bedingungen, welche das Vorzeichen und die Größe der elektrischen Osmose und der Elektrisierung durch Kontakt bestimmen 175.

Scudder (H.), Zuverlässigkeit der Dissociationskonstante als eines Mittels zur Best. der Identität und Reinheit organischer Verbb. 175.

Carrara (G.), Einfluß des Lösungsmittels auf die Überführungszahl 176.

Bouzat (A.), Dissociationskurven 176.

Kahlenberg (L.) u. Ruhoff (O. E.), Elektrische Leitfähigkeit von Lagg. in Amylamin 177.

Miller (W. L.) u. Kenrick (F. B.), Identifizierung basischer Salze 177.

Eder (J. M.), Photometrische Unters. der chemischen Helligkeit von brennendem Magnesium, Aluminium und Phosphor 177.

Ré (F.), Hypothese über die Natur der radioaktiven Körper 178.

Brown (J. C.), Direkte Methode zur Best. der latenten Verdampfungwärme 178.

Egli (K.), Unfälle beim chemischen Arbeiten 178.

Anorganische Chemie.

Delkeskamp (R.), Kristallisationsfähigkeit von Kalkspat, Schwerspat und Gips bei ungewöhnlich grofer Menge eingeschlossenen Quarzsandes 178.

Kastle (J. H.) und Loevenhart (A. S.), Katalytische Zers. von Wasserstoffsuperoxyd 178.

Willstätter (R.), Kristallhydroperoxyd 179.

Tanatar (S.), Superoxyde 179.

Ephraim (F.), Regelmäßigkeiten in der Zus. der Halogendoppelsalze 180. 181.

Delury (R. E.), Geschwindigkeit der Oxydation von Jodkalium durch Chromsäure 181.

Granger (A.), Einw. von Arsen auf Kupfer 182.

Jordis (E.) u. Kanter (H.), Silikate. Zers. von Erdalkalisilikaten durch W. 182.

Krafft (F.), Küch (R.) und Haagn (E.), Verdampfen und Sieden der Metalle in Quarzglas und im elektrischen Ofen beim Vakuum des Kathodenlichts 183.
Willstätter (R.), Einw. von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat 186.
Moody (G. T.), Rosten des Eisens 186.
Renz (C.), Indiumoxyd 187.
Euler (H.), Silberammoniakbasen und Silbercyanwasserstoffsäure 187.
Averkieff (N.), Fällung kristallinischen Goldes durch Formaldehyd 188.

Organische Chemie.

Harries (C.), Oxydationen mittels Ozon 188.
Groschuff (E.), Neutrale und saure Alkaliformiate. Löslichkeit der Salze 189.
Perkin jun. (W. H.) und Smith (A. E.), Synthese der α,α,γ-Trimethylglutarsäure, der cis- und trans-Modifikation der β-Oxy-α,α,γ-trimethylglutarsäure und der α,α,γ-Trimethylglutakonsäure 190.
Rosenheim (A.), Loewenstamm (W.) und Singer (L.), Verbb. des Acetessigesters und Acetylacetons mit Metallchloriden 191.
Guareschi (I.), Kondensation der Aldehyde mit Cyanessigsäureester 192.
Lowry (T. M.), Mutarotation der Glukose, wie sie durch Säuren, Basen und Salze beeinflußt wird 193.
Pfeiffer (P.), Einw. von Harnstoff und Thioharnstoff auf Chromchloridhydrat 193.
Petersen (E.), Vanadinocyankalium, $K_4VCy_6 \cdot 3H_2O$ 194.
Zaloziecki (R.), Nitrierung der niedrig siedenden Fraktionen des galizischen Erdöls 194.
Orton (K. J. P.), Isomerisation bei Benzolderivv. Die Bedingungen, welche den Austausch zwischen Halogen und Hydroxyl bei Diazoniumhydroxyden beeinflussen 194.
Acree (S. F.), Natriumphenyl und die Einw. von Natrium auf Ketone 195.
Holleman (A. F.), Nitrierung der Mononitroanisole 198.
Wegscheider (R.), B. von Estersäuren 198.
Dakin (H. D.), Hydrolyse von Mandelsäureäthylester durch Lipase 199.
Fraenkel (S.), Chemie und Pharmakologie des Haschisch 199.
Lander (G. D.) u. Jewson (F. T.), Iminoäther, welche o-substituierten Amiden der Benzolreihe entsprechen 200.
Uhlfelder (E.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Anthranilsäure 200.
Gregory (T. W. D.) u. Perkin jun. (W. H.), Hexamethylenoktocarbonsäure und die cis- und trans-Modifikation der Hexamethylentetracarbonsäure (Hexahydropyromellitsäure) 201.
Lowry (T. M.), B. eines Anhydrids des Kampforyloxims 201.
Harries (C.), Kautschukarten 201.
Boeseken (J.), Friedel-Craftssche Rk. 202. — Wirkung des wasserfreien Eisenchlorids bei der Friedel-Craftsschen Synthese 203.
Norris (J. F.), Einw. von Zink auf Triphenylchlormethan 204.
Pawlewski (B.), Neue direkte Synthese des α-Phenylbenzimidazols 204.
Elbs (K.) u. Keiper (W.), Darst. von Phentriazolen 204.
Garrett (F. C.) und Smythe (J. A.), Im schottischen Schieferöl enthaltene Basen 205.
Eibner (A.), Phtalone 205.
Fischer (O.) und Hepp (E.), Naphtophenoxazinderivv. 205.
Padoa (M.), Neue Unterss. über feste Lagg. und über Isomorphismus 207.
Byk (A.), Derivv. des Pyrimidins 208.
Siegfried (M.), Peptone 209.
Müller (F.), Antipeptone 210.
Borkel (C.), Pepsinfibrinpepton 211.
Kutscher (F.) und Zickgraf (G.), B. von Guanidin bei Oxydation von Leim mit Permanganaten 211.

Physiologische Chemie.

Bourquelot (É.) u. Hérissey (H.), Mechanismus der Verzuckerung des Mannane des Corrozo durch die Seminase der Luzerne 211.
Pozzi-Escot (E.), Reduzierende Enzyme 212.
Bokorny (Th.), Kohlensäureassimilation in grünen Pflanzen 212.
Andrè (G.), Ernährung der ihrer Kotyledonen beraubten Pflanzen 212.
Donzé (G.) und Lambling (E.), Größe des „nicht bestimmten Organischen" im normalen Harn 212.
Krüger (Th. R.), Tryptische Verdauung des Leims 213.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Vahlen (E.), Leuchtgasvergiftung 213.
v. Buschka (K.), Nahrungsmittelchemie 213.
Paris (G.) und Roncali (F.), Weine des südlichen Italiens 213.
Gautier (A.) und Halphen (G.), Wechselseitige Veränderungen bei der Alkoholb. in den zuckerhaltigen, gärenden Säften. Unterscheidung der mit A. versetzten Moste oder Mistellen und der Likörweine 213.
Varges, Milchfleischextrakt Dr. Eberhards 214.
Wangerin (A.), Chemische Unters. des langen Pfeffers 214.
Teyxeira (G.) und Bimbi (F.), Bericht des städtischen Laboratoriums von Perugia über die Jahre 1900—1902 214.
Bonn (A.), Bericht des städtischen Laboratoriums von Lille über das Jahr 1902 214.

Pharmazeutische Chemie.

Beuttner (E.), Wertbest. von Cortex chinonae 215.
Thoms (H.), Wertbest. der narkotischen Extrakte in chemischer und pharmakologischer Hinsicht 215.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 216.
Strzyzowski (C.), Chemische Zus. des Chologens 216.

Analytische Chemie.

Lunge (G.), Verhalten von salpetriger Säure gegen Methylorange 216.
v. Konek (F.), Schwefelbestimmungsverf. „Rapid"; eine neue expedite und einfache quantitative Methode zur Ermittlung des Schwefelgehaltes in Kohlen, Erdölen, Bitumen und ähnlichen Körpern, sowie in organischen Verbb. überhaupt 217.
Marshall (J.) und Ryan (L. A.), Zurückhalten von Arsen durch Tierkohle 217.
Heiberg (M. E.), Quantitative, elektrolytische Thalliumbest. als Oxyd durch anodische Ausfällung 217.
Willstätter (R.), Trennung von Gold und Platin 218.
Leidié und Quennessen, Qualitative und quantitative Analyse des Osmiumiridiums 218.
Manget u. Marion, Reagens auf Aldehyde 219
Müller (F.), Verwendung von Magnesia usta zur Best. des Amidstickstoffs 219.
Goldschmiedt (G.) u. Hönigschmid (O.), Quantitative Best. des Methyls am Stickstoff 219.
Pflüger (E.), Analyse des Glykogens 220.
Sallerin (Ch.), Best. des Harnstoffs im Harn 220.
Donzé (G.) und Lambling (E.), Best. des Harnstoffs 220.
Dittrich (M.) und Hassel (C.), Neue Methode der Analyse von Eisencyaniden 220.
Burian (R.) und Hall (J. W.), Best. der Purinstoffe in tierischen Organen mittels der Methode des korrigierten Wertes 221.
Fouard (E.), Schnelle Best. des Fettes in der Milch 222.
Strauss (H.), Kürbiskernöl 222.
Zay (C. E.) und Musciacco (G.), Unterss. über den chinesischen Pflanzentalg 223.
Mathieu (L.), Schweflige Säure im Wein 223.
Donzé (G.), Best. der festen Bestandteile des Harns mittels der Dichte 223.
Gnezda (J.), Nachw. von Indoxyl in gewissen pathologischen Harnen 224.
Smith (F. J.), Quantitative Best. von Strychnin 224.

Technische Chemie.

Lange (A.), Verteilung von Gas und Flüssigkeit in den Transportgefäßen für verflüssigte Gase 224. — Druck der Kohlensäure in Transportflaschen 225.
v. Grueber (Ritter), Kunstdüngerindustrie 225.
Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Vorläufiger Bericht über Arbeiten auf dem Gebiete der Cyaniddarst. und Nutzbarmachung des Luftstickstoffs für Düngezwecke 225.
Bruttini (A.), Einfluß, welchen die Feinheit des Phosphatmehls auf die Fabrikation der Phosphate ausübt 225.
Balbiano (L.), Theorie des Verseifungsprozesses 225.
Lewkowitsch (J.), Probleme der Fettindustrie 225.
Gärtner (S.), Paraffin 228.
Smith (W.), Neues phosphorfreies Streichholz, das an jeder Streichfläche zündet 228.

Patente.

Schmidt (G. J.), Vorrichtung zum Regeln der Luftzuführung bei Bunsenbrennern 228*.
Savary (J.), Apparatkombination zur kontinuierlichen Dest. und Rektifikation alkoholischer Fll. mit mehrfacher Wirkung unter erniedrigtem Druck 228*.
Kusserow (R.), Verbesserung des Maisch- und Gärverfahrens in Brauereien und Brennereibetrieben aller Art mittels Eisensalze 228*.
Bein (W.), Elektrolyse von Alkalisalzen 229*.
Fritzsche (F.) & Co., Gewinnung der im Vetiveröle enthaltenen AA. 229*.
Herrenschmidt (H. L.), Behandlung schwefelarmer Nickelerze 229*.
Jolles (A.), Gewinnung von entfärbten, geruch- und geschmacklosen Eiweißstoffen aus Blut mittels Wasserstoffsuperoxyds 230*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Ersatzmittel für die Alkalien in photographischen Entwicklern 230*.
Macfarlane (A. Th.), Darst. einer feuerbeständigen Mörtel- und Kunststeinmasse 230*.

Bibliographie 230.

Namenregister.

Acree, S. F. 195.
André, G. 212.
Arrhenius, S. 173.
Averkieff, N. 188.
Balbiano, L. 225.
Becrari, H. 192.
Bein, W. 229.
Berthelot 174.
Beuttner, E. 215.
Bimbi, F. 214.
Boeseken, J. 202. 203.
Bokorny, Th. 212.
Bonn, A. 214.
Borkel, C. 211.
Bourquelot, É. 211.
Bouzat, A. 176.
Brown, J. C. 178.
Bruttini, A. 225.
Buchka, K. v. 213.
Burian, R. 221.
Byk, A. 208.
Carrara, G. 176.
Cyanid-Gesellschaft m. b. H. 225.
Dakin, H. D. 199.
Delkeskamp, R. 178.
Delury, R. E. 181.
Dittrich, M. 220.
Donzé, G. 212. 220. 223.
Eder, J. M. 177.
Egli, K. 178.
Eibner, A. 205.
Elbs, K. 204.
Ephraim, F. 180. 181.
Euler, H. 187.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 230.
Fischer, O. 205.
Fouard, E. 222.
Fraenkel, S. 199.
Fritzsche (F.) & Co. 229.

Gärtner, S. 228.
Garrett, F. C. 205.
Gautier, A. 213.
Gnezda, J. 224.
Goldschmiedt, G. 219.
Granger, A. 182.
Gregory, T. W. D. 201.
Groschuff, E. 189.
Grueber, Ritter v. 225.
Guareschi, I. 192.
Haagn, E. 183.
Hall, J. W. 221.
Halphen, G. 213.
Harries, C. 188. 201.
Hassel, C. 220.
Heiberg, M. E. 217.
Hepp, E. 205.
Hérissey, H. 211.
Herrenschmidt, H. L. 229.
Hönigschmid, O. 219.
Holleman, A. F. 198.
Jewson, F. T. 200.
Jolles, A. 230.
Jordis, E. 182.
Kahlenberg, L. 177.
Kanter, H. 182.
Kastle, J. H. 178.
Keiper, W. 204.
Kenrick, F. B. 177.
Konek, F. v. 217.
Krafft, F. 183.
Krüger, Th. R. 213.
Küch, R. 183.
Kusserow, R. 228.
Kutscher, F. 211.
Lambling, E. 212. 220.
Lander, G. D. 200.
Lange, A. 224. 225.
Leidié 218.
Lewkowitsch, J. 225.
Loevenhart, A. S. 178.
Loewenstamm, W. 191.
Lowry, T. M. 173. 193. 201.
Lunge, G. 216.
Macfarlane, A. Th. 230.
Madsen, Th. 173.
Manget 219.
Marion 219.
Marshall, J. 217.
Mathieu, L. 223.
Miller, W. L. 177.
Moody, G. T. 186.
Müller, F. 210. 219.
Musciacco, G. 223.
Norris, J. F. 204.
Orton, K. J. P. 194.
Padoa, M. 207.
Paris, G. 213.
Pawlewski, B. 204.
Perkin jun., W. H. 190. 201.
Perrin, J. 175.
Petersen, E. 194.
Pfeiffer, P. 193.
Pflüger, E. 220.
Pozzi-Escot, E. 212.
Quennessen 218.
Ré, F. 178.
Renz, C. 187.
Roncali, F. 213.
Rosenheim, A. 191.
Ruhoff, O. E. 177.
Ryan, L. A. 217.
Sallerin, Ch. 220.
Savary, J. 228.
Schmidt, G. J. 228.
Scudder, H. 175.
Siegfried, M. 209.
Singer, L. 191.
Smith, A. E. 190.
Smith, F. J. 224.
Smith, W. 228.
Smythe, J. A. 205.
Strauss, H. 222.
Strzyzowski, C. 216.
Tanatar, S. 179.
Thoms, H. 215.
Teyxeira, G. 214.
Uhlfelder, E. 200.
Vahlen, E. 213.
Varges 214.
Wangerin, A. 214.
Wegscheider, R. 198.
Willstätter, R. 179. 186. 218.
Zaloziecki, R. 194.
Zay, C. E. 223.
Zickgraf, G. 211.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

6b. E. 8631. **Maische**, Verfahren zur Vergärung von aus Melasse oder stärkehaltigen Stoffen bereiteter — oder Würze in der Brennerei und Presshefefabrikation, sowie zur Herstellung von Hefengut. Dr. Jean Effront, Brüssel. 1/9. 1902.

12d. E. 7696. **Abwässer**, Verfahren zur Reinigung von —. Ferdinand Eichen, Wiesbaden. 18/5. 1901.

12k. F. 15508. **Cyanwasserstoffsäure**, Verfahren zur Darstellung reiner von Salzsäure freier — aus Cyaniden. Walther Feld, Hönningen a. Rh. 17/10. 1901.

12l. S. 15178. **Sole**, Verfahren zur Reinigung von —; Zus. z. Pat. 118451. Triplex Ges. für Soole-Verdampfung im Vacuum m. b. H., Aachen. 4/7. 1901.

12o. C. 11826. **Aromatische Aldehyde**, Verfahren zur Reindarstellung wasserunlöslicher —. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M. 12/12. 1902.

12o. F. 16522. **Anthrachinon-β-sulfosäure**, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus — und primären aromatischen Aminen; Zus. z. Pat. 136872. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16/7. 1902.

12o. F. 16939. **Benzylsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von chlorierten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/11. 1902.

12p. K. 22744. **Schwefelreiche Spaltungsprodukte**, Verfahren zur Darstellung — aus nativen und denaturierten Eiweisskörpern. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 20/2. 1902.

12p. N. 6462. **Monoalkylbarbitursäuren**, Verfahren zur Darstellung der —. Gebr. von Niessen, Berlin. 8/10. 1902.

12q. B. 27512. **Nitro-nitramine**, Verfahren zur Darstellung von — bzw. Nitraminen der Anthrachinonreihe; Zus. z. Pat. 111866. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 17/8. 1900.

12q. F. 17185. **Salicylsäure**, Verfahren zur Darstellung von Alkyloxialkylidenester der —; Zus. z. Pat. 127585. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 8/1. 1903.

18b. F. 16781. **Eisen**, Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen flüssigen —. Israil Frumkin, Lodz, Russl. 4/10. 1902.

Klasse:

22a. F. 16575. **o-Oxymonoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus 2, 6-Dioxynaphtalin. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 2/8. 1902.

22a. F. 16721. **o-Oxymonoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus 2, 6-Amidonaphtol. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10/9. 1902.

22d. A. 9885. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen —. Akt.-Ges. für Anilinfabrikation, Berlin. 15/10. 1902.

22e. B. 30732. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von — in trockenen Stücken. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6/1. 1902.

22f. L. 17940. **Anstrichfarben**, Verfahren zur Herstellung von — aus Braunkohlenasche. Paul Lohmann, Berlin. 18/8. 1903.

23a. K. 23842. **Kienöl**, Verfahren zur Reinigung von —. C. Kaas, Berlin. 10/9. 1902.

23d. L. 16539. **Leuchtstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Adolph Berger, Biebrich a. Rh. 11/3. 1902.

39b. F. 17151. **Ersatz für Guttapercha**, Verfahren zur Herstellung eines —. Max Frambach, Hamburg. 17/1. 1903.

53g. B. 33515. **Torf**, Verfahren zum Konservieren von unter erhöhtem Druck gedämpften — zum Zweck der Herstellung eines Futtermittels. Ludwig Boldt, Stettin. 23/1. 1903.

74b. R. 17081. **Brennbare Gase**, Mittels Platinschwammes od. dgl. in Tätigkeit gesetzte Vorrichtung zum Anzeigen —. Emil Renkewitz, Berlin. 20/8. 1902.

89c. F. 15773. **Rübenzuckersaft**, Verfahren zur Gewinnung von reinerem —. Dr. Ottomar Friedrich, Braunschweig. 8/1. 1902.

9. Juli 1903.

8k. B. 32668. **Indigo**, Verfahren zum gleichzeitigen Aufdruck von — und Alizarinfarben oder ähnlichen Beizenfarbstoffen Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/9. 1902.

12p. N. 6623. **CC-Dialkylbarbitursäuren**, Verfahren zur Darstellung der —. Gebr. von Niessen, Berlin. 26/2. 1903.

12q. K. 24454. **Phenylglycin-o-carbonsäure**, Ver-

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. Nr. 3. 15. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

T. M. Lowry, *Die Löslichkeit dynamischer Isomeren.* Während für das Studium der dynamischen Isomerie optisch aktiver Substanzen das Drehvermögen die Grundlage einer allgemein anwendbaren Methode darbietet, ist im Fall inaktiver Körper eine ähnliche Methode nicht anwendbar. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, wie sie HANTZSCH für das Studium der Pseudosäuren, Pseudosalze und Pseudobasen benutzte, können nur dann ausgeführt werden, wenn eins der Isomeren ein Elektrolyt und zum wenigsten mäfsig l. in W. ist. Von den übrigen physikalischen Eigenschaften sind D., molekulares Lösungsvolum, Brechungsindex, Dispersion und magnetisches Drehvermögen bei isomeren Verbb. relativ wenig voneinander verschieden, u. F., Farbe u. Absorption im Ultraviolett können nicht leicht zur Basis quantitativer Messungen gemacht werden. Dagegen sind die Löslichkeiten dynamischer Isomeren in der Regel sehr verschieden, und unter bestimmten Bedingungen kann man die bei der Umwandlung einer Substanz in ein dynamisches Isomeres allmählich erfolgende Änderung der Löslichkeit experimentell verfolgen. Diese für optisch aktive Substanzen geprüfte Methode wird vermutlich auch bei der Unters. inaktiver Körper von Nutzen sein und daher die quantitative Unters. vieler Umwandlungen ermöglichen, die bisher nur qualitativ studiert werden konnten.

Wenn zu Anfang das weniger l. Isomere in Berührung mit dem Lösungsmittel sich befindet, so wächst die Löslichkeit allmählich, bis die flüssige Phase die beiden Formen in normalem Verhältnis enthält. Verwendet man dagegen das löslichere Isomere, so wächst die Löslichkeit, bis die Fl. mit beiden Formen gesättigt ist; die Lsg. enthält dann ein viel gröfseres Verhältnis des löslicheren Isomeren, und die Isomerisation schreitet beständig fort, indem die löslichere Modifikation sich auflöst, während die weniger l. Form sich aus der Lsg. abscheidet; hat sich endlich die Gesamtmenge der löslicheren Form gelöst, so nimmt die Löslichkeit bis zu einem konstanten Wert ab, der identisch ist mit jenem, welcher erreicht wird, wenn das weniger l. Isomere allein angewandt wird.

Messungen der Löslichkeit des ψ-β-Bromnitrokampfers in Bzl. ergaben, dafs bei 10° die Löslichkeit allmählich von 2,3 bis zu 9,3 g auf 100 g Bzl. wächst; sind dagegen beide Formen in der festen Phase zugegen, so enthält die Lsg. fast 14% dieser Substanzen. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 156—57. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

Svante Arrhenius u. **Thorvald Madsen**, *Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine.* Die Aufhebung oder Abschwächung der Wirkung der Toxine durch eine bestimmte Menge eines Antitoxins läfst sich im Falle des Tetanolysins durch Reagensglasversuche studieren. Eine Emulsion von roten Blutkörperchen in einer isotonischen Lsg. von Kochsalz oder von Rohrzucker wird mit dem Toxin behandelt. Dabei wird eine gewisse Menge der Blutkörperchen so angegriffen, dafs Farbstoff aus ihnen austritt, dessen Menge kolorimetrisch bestimmt wird. Man erhält dadurch einen Mafsstab für die Wirkung des

Toxins, und da diese durch das Antitoxin ganz oder teilweise aufgehoben wird, auch einen Maſsstab für die Wirkung des Antitoxins auf das Toxin. Es wurde zunächst der Einfluſs des Toxins und der qualitativ ähnlich wirkenden Alkalien auf die Blutkörperchen verfolgt. Die Auflösung der Blutkörperchen, die „Hämolyse", ist innerhalb gewisser Konzentrationen dem Quadrat der Toxinmenge angenähert proportional. Ammoniak wirkt ähnlich wie Toxin. Bei Natronlauge ist die Geltung der Regel auf ein engeres Gebiet beschränkt. In keinem Falle gilt sie in der Nähe der völligen Hämolyse. Die Geschwindigkeit der Hämolyse ist anscheinend der ersten Potenz der aktiven Toxinmenge proportional, wobei aber zu berücksichtigen ist, daſs ein Teil des Lysins durch die Blutkörperchen gebunden wird. Ammoniak reagiert bedeutend schneller als Natronlauge; es können also nicht die Hydroxylionen den aktiven Körper bilden. Das geht auch daraus hervor, daſs die Geschwindigkeit der Wirkung des Ammoniaks seiner Konzentration und nicht der Wurzel daraus proportional ist. Salze verstärken die hämolytische Wirkung der Alkalien und des Ammoniaks, weniger die des Tetanolysins. Eiweiſskörper vermindern die hämolytische Wirkung von Basen und noch mehr die des Tetanolysins. Das liegt wahrscheinlich daran, daſs das Tetanolysin, wie es sich mit den roten Blutkörperchen verbindet, auch mit den Eiweiſskörpern eine Verb. eingeht, wodurch es geschwächt wird. Das Normalserum hat eine noch stärkere Wirkung als die übrigen Proteïde; man kann es auffassen als zusammengesetzt aus einer geringen Menge Antitoxin und einer groſsen Menge Albumin.

Bei der Einw. von Antitoxinen auf Toxine wurde beobachtet, daſs nicht eine bestimmte Menge des einen durch eine bestimmte Menge des anderen vollständig gebunden wurde, sondern daſs zur völligen Aufhebung der Wirkung des Toxins ein groſser Überschuſs von Antitoxin nötig ist. Man nahm an, daſs eine gewisse Menge Antitoxin mit Toxin eine Verb. gibt, in der es gleichsam wie eine Säure in einem sauren Salze noch teilweise wirksam ist, daſs eine weitere Menge Antitoxin unter B. einer zweiten Verb. gebunden wird u. s. f. Die Vff. zeigen, daſs hier ein Gleichgewicht zwischen Toxin und Antitoxin und ihrem Neutralisationsprod. vorliegt, das ganz dem zwischen einer schwachen S., einer schwachen Base und ihrem Salze entspricht. Quantitativ am ähnlichsten ist das Gleichgewicht dem zwischen Borsäure, Ammoniak und Ammoniumborat. Aus der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Toxin; Antitoxin und dem Neutralisationsprod. mit der Temperatur ergibt sich als Wärmetönung der „Neutralisation" der Wert 6600 cal., der also halb so groſs ist als die Neutralisationswärme einer starken Base durch eine starke S. Beim Altern lagert sich das Toxin anscheinend in einen ungiftigen Körper, ein „Prototoxoid", um. Dieses bindet aber auch Antitoxin und zwar anscheinend fester als das Toxin. Die Rk. zwischen Toxin und Antitoxin erfolgt nicht momentan. Der Gang der Einw. ist ein solcher, daſs man schlieſsen müſste, daſs sich viele Antitoxinmolekeln mit einer Molekel Toxin verbinden. Dem widersprechen aber die Gleichgewichte, wonach sich gleiche Molekeln Toxin und Antitoxin verbinden. Der Schluſs aus den Gleichgewichten ist sicherer. „Es ist ja hier nicht das erste Mal, daſs sich Reaktionsgeschwindigkeiten anders verhalten, als wir nach der chemischen Reaktionsgleichung zu erwarten geneigt sind." (Z. physik. Ch. **44**. 7—62. 9/6.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Über eine neue allgemeine Beziehung zwischen den elektromotorischen Kräften von Salzlösungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 413. 481. 1109; C. **1903**. I. 683. 751. 1392.) Das vom Vf. aufgestellte Gesetz bildet einen Spezialfall einer allgemeinen Beziehung zwischen drei Elektrolyten *A*, *B* u. *AB*, wonach die EMK. des Elementes *A*—*B* gleich ist der Summe derjenigen von *A*—*AB* und *B*—*AB*. *A* kann beispielsweise $ZnSO_4$, *B* $CuSO_4$ u. *AB* ein Gemisch von $ZnSO_4$

und $CuSO_4$ sein. Die zwei kombinierten Elektrolyten wurden durch eine poröse Wand getrennt; als Elektrodenmaterial diente Pt, Cu, Zn. Die Beobachtungen werden in folgende Gruppen gebracht: Salze starker SS., Salze schwacher SS., S. und Neutralsalz einer starken S., Base und Neutralsalz einer starken S., in gel. Zustand stabile Doppelsalze (komplexe Salze); Oxydationsketten. Bezüglich der einzelnen Messungen, durch die der Vf. sein Gesetz bestätigt findet, u. der daran geknüpften theoretischen Betrachtungen sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1357—73. [8/6.*].) MITTASCH.

Jean Perrin, *Untersuchung der Bedingungen, welche das Vorzeichen und die Größe der elektrischen Osmose und der Elektrisierung durch Kontakt bestimmen.* Die elektrische Osmose, die bei Anbringung einer porösen Scheidewand innerhalb eines Elektrolysiergefäßes auftritt, wird dadurch bedingt, daß Fl. u. Scheidewand durch Kontakt entgegengesetzt elektrisiert werden; eine besondere Bedeutung kommt ihr in kolloidalen Lsgg. und bei den physiologischen Vorgängen der Zelle zu. Als Elektrolysiergefäß verwendete Vf. ein U-Rohr, dessen einer Schenkel *A* als Mittelstück ein eingeschliffenes, mit einem Pfropf aus poröser M. gefülltes Rohr enthält; die eine Elektrode befindet sich oberhalb dieser M., die andere im Schenkel *B*. *A* ist oben durch einen Hahn abgeschlossen u. hat unterhalb desselben ein nahezu wagerecht verlaufendes offenes seitliches Ansatzrohr, in welchem die durch elektrische Osmose bewirkte Verschiebung des Fl.-Fadens beobachtet wird. Allgemein zeigte sich, daß dissociierende Lösungsmittel, wie W., Methylalkohol, A., Amylalkohol, Aceton, (Äthylacetat) und Nitrobenzol, mehr oder weniger starke elektrische Osmose erfahren, während dieselbe bei anderen Fll., wie Bzl., Ä. und Terpentinöl selbst bei einem Potentialgefälle von 100 Volt pro cm kaum merklich ist.

Größe und Vorzeichen der elektrischen Osmose hängen bei Anwendung von W. von geringen Spuren gewisser Ionen ab. Namentlich ist der Einfluß von $H^{\cdot}$ und OH'-Ionen ein so großer, daß er die Empfindlichkeit gefärbter Indikatoren noch übertrifft. Ein in neutralem W. neutraler poröser Stoff ladet sich positiv in W., das 1 Mol. S. auf 5 Millionen Mol. W. enthält, negativ in schwach basischem W. Bei den Verss. des Vf.'s mußte darum CO_2 sorgfältig ausgeschlossen werden. Als poröse M. wurden verschiedene durch Glaswolle festgehaltene Pulver verwendet. $CrCl_3$, CoO, ZnO, ZnS sind in neutralem W. schwach positiv, in angesäuertem W. stark positiv, in basischem stark negativ. NiO ist positiv in saurem W., schwach negativ in neutralem W. und stark negativ in basischem W. CuO und $ZnCO_3$ sind neutral in neutralem W., positiv in saurem, negativ in basischem W. Die Beobachtungen zeigen Beziehungen zu den Resultaten HARDYs bezüglich des Einflusses von Spuren S. oder Basen auf kolloidale Lsgg. — Eingehend untersucht wurde der Einfluß einwertiger Ionen auf die elektrische Osmose durch violettes $CrCl_3$; die Konzentration der verwendeten Salze überstieg niemals 1 Mol. pro 100 l. Allgemein wirken die ersten Spuren eines Stoffes relativ am stärksten. Von geringer Wirksamkeit sind die Ionen $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$ und Cl', Br', NO_3', ClO_3', CH_3CO_2', CH_2ClCO_2', CCl_3CO_2'; stark wirken $H^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ und etwas weniger $Tl^{\cdot}$ (mit positiver Ladung der porösen Zwischenm.) u. OH' (mit negativer); bemerkenswert ist, daß SS., Basen, Ag- u. Tl-Salze eine entsprechend starke Einw. auf den Organismus zeigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1388—91. [8/6.*] 1441 bis 1443. [15/6.*].) MITTASCH.

Heyward Scudder, *Zuverlässigkeit der Dissociationskonstante als eines Mittels zur Bestimmung der Identität und Reinheit organischer Verbindungen.* Die *K.* organischer Verbb. besitzt infolge verschiedener Fehlerquellen, mit deren Ermittlung

sich der Vf. beschäftigt hat, keine gröfsere Zuverlässigkeit als andere physikalische Konstanten. Folgende Fehlerquellen werden diskutiert: Messungsfehler, Unbestimmtheit des Wertes μ_∞, Temperatureinfluſs, Zers. und isomere Umwandlung, Abweichungen starker Elektrolyte, wie die Ungenauigkeit bei sehr schwachen oder wl. Elektrolyten. Da die *K.* selbst bei völlig reinen Körpern vielfach mit der Verdünnung variiert, so kann ihre tatsächliche Konstanz oder Inkonstanz nicht ohne weiteres ein Kriterium der Reinheit abgeben. Für die einzelnen Punkte werden Zahlenangaben nach verschiedenen Autoren gemacht. In der Leitfähigkeit homologer und isomerer Verbb. zeigte sich keine ganz strenge Gesetzmäſsigkeit. Eine Übereinstimmung der von verschiedenen Forschern gefundenen Werte um 10% ist as genügend anzusehen. Die *K.* ist nach alledem eine nur mäſsig zuverlässige Führerin bei der Prüfung organischer Verbb. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 269—99. April. [Febr.] Massachusetts. Inst. of Technology.) MITTASCH.

G. Carrara, *Über die Theorie der elektrolytischen Dissociation in anderen Lösungsmitteln als Wasser. III. Einfluſs des Lösungsmittels auf die Überführungszahl.* (Vgl. Gaz. chim. ital. **27**. I. 207; C. **97**. I. 959.) In App., die den von HITTORF und den von NERNST angewandten ähnlich waren, bestimmte Vf. die Überführungszahl von verschiedenen Salzen in methylalkoholischen Lsgg. bei wechselnden Konzentrationen. Untersucht wurden $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $LiNO_3$, $AgClO_3$, $Cu(ClO_3)_2$, $Cd(ClO_3)_2$, $LiClO_3$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, CdJ_2, LiJ, Tetraäthylammoniumjodid, Trimethylsulfinjodid, Kupferacetat, Kadmiumacetat, Lithiumacetat, $CuSO_4$. Es ergab sich, daſs die Überführungszahl stark von der Konzentration abhängt, und daſs die Werte oft einen ähnlichen Verlauf haben, wie bei wss. Lsgg. von Kadmiumjodid und ähnlichen Salzen, wo aus der Überführungszahl auf die Existenz komplexer Ionen geschlossen werden kann. Vergleicht man die Überführungszahlen der einzelnen Salze in W. und in Methylalkohol, so ergibt sich, daſs die Änderung bei Änderung des Lösungsmittels meist viel kleiner ist, als bei Änderung der Konzentration bei gleichem Lösungsmittel. Im allgemeinen sind die Werte der Überführungszahl des Anions in Methylalkohol wenig höher als in W. und in einzelnen Fällen kleiner als diese. Man kann im allgemeinen annehmen, daſs ein Salz in Methylalkohol sich so verhält wie in einer konzentrierteren wss. Lsg., und daſs es in beiden mehr oder minder polymerisiert ist. Nur ist die Polymerisation in Methylalkohol bei gleicher Konzentration stärker als in W. Hieraus erklären sich die Abweichungen in den Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitskurven nicht wss. Lsgg. von dem auf Grund der bloſsen Dissociationstheorie erwarteten Verlaufe. Es hängt diese gröfsere Tendenz zur Polymerisation in nicht wss. Lösungsmitteln zusammen mit deren geringerer dissociierender Kraft. Die Überführungszahlen der Ionen nähern sich in verschiedenen Lösungsmitteln bei zunehmender Verdünnung demselben Grenzwerte, soweit nicht sekundäre Rkk. dazwischen treten. (Gaz. chim. ital. **33**. I. 241 bis 311. 31/5. Padua.) BODLÄNDER.

A. Bouzat, *Dissociationskurven.* Wenn nach LE CHATELIER und MATIGNON der Quotient Q/T (Q = die bei der Entw. von 1 Mol. Gas in Freiheit gesetzte Wärme, T = die absol. Temperatur, bei welcher der Dissociationsdruck 760 mm beträgt) für zwei univariante Systeme A und B denselben Wert hat, so folgt mit Hilfe der CLAPEYRON'schen Formel weiter, daſs das Verhältnis T_B/T_A für beliebige, aber gleiche Drucke konstant ist. Vf. zeigt, daſs diese Beziehung innerhalb der Versuchsfehler immer da gilt, wo ein fester Körper sich in einen anderen festen Körper und ein Gas dissociiert. Als Beispiele werden angeführt, mit Verwendung von $NH_4Cl, 3NH_3$ als Bezugskörper: $AgCl \cdot 1{,}5NH_3$; $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; Pb_3O_4; BaO_2; die Vergleichsdrucke sind 300, 500, 700, 1000 u. 1600 mm, die Tem-

peraturen variieren von 238° bis 1065°. Das Gesetz läfst sich genau so formulieren, dafs das Verhältnis der absoluten Temperaturen mit demselben Dissociationsdruck für zwei beliebige univariante Systeme einer Gruppe konstant ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1395—97. [8/6.*].) MITTASCH.

Louis Kahlenberg u. **Otto E. Ruhoff**, *Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Amylamin.* Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Amylamins betrug $8{,}2 \cdot 10^{-8}$ reziproke Ohm bei 25°. KJ ist nicht merklich l., dagegen $AgNO_3$, CdJ_2 und $FeCl_3$, für welche drei Salze die molekulare Leitfähigkeit bei verschiedener Verdünnung bestimmt wurde. Im Falle von $AgNO_3$ und CdJ_2 ist die molekulare Leitfähigkeit für verd. Lsgg. sehr gering u. geht bei mittlerer Konzentration durch ein Maximum; bei $FeCl_3$ nimmt sie mit steigender Konzentration zu, doch konnte infolge der sehr langsamen Auflösung von sublimiertem $FeCl_3$ nicht entschieden werden, ob jenseit einer bestimmten Konzentration wieder eine Abnahme eintritt. Im Vergleich mit wss. Lsgg. ist die Leitfähigkeit klein; bei $^1/_{80}$-n. $AgNO_3$ noch fast verschwindend. Die konzentriertesten Lsgg. von $AgNO_3$ (1 Mol. in 0,4 l) u. CdJ_2 (1 Mol. in 0,8 l) sind nahe der Sättigung und sehr zäh. Lsgg. in Chlf. u. Ä. (mit fast gleicher Dielektrizitätskonstante) sind bedeutend schlechter leitend. In der Reihe NH_3, Methylamin, Amylamin nimmt die Leitfähigkeit ab. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 254—58. April 1903. [Dez. 1902.] Univ. of Wisconsin. Lab. of Phys. Chem.) MITTASCH.

W. Lash Miller und **Frank B. Kenrick**, *Notiz über die Identifizierung basischer Salze.* In der Literatur finden sich vielfach widersprechende Angaben über die Zus. basischer Salze, die durch ungenaue Untersuchungsmethoden bedingt sind. Einen wertvollen Führer bildet das Phasengesetz, wie an dem Beispiel von Wismutnitrat u. Antimonchlorid gezeigt wird. Als mögliche Fälle sind hierbei folgende zu unterscheiden: 1. Die Lsgg. sind für verschiedene Verss. identisch, während die Zus. des Nd. variiert: der Nd. ist eine Mischung von zwei Phasen. — 2. Die Lsgg. variieren, und der Nd. hat konstante Zus.: der Nd. ist eine einfache chemische Verb. — 3. Lsgg. und Ndd. variieren: der Nd. bildet feste Lsgg. Eine graphische Darstellungsweise der vom Vf. erörterten Gleichgewichtsverhältnisse ist auch bei drei Bestandteilen möglich, wenn man z. B. beim Wismutnitrat das Verhältnis N_2O_5/H_2O als Abscisse, das Verhältnis Bi_2O_3/N_2O_5 als Ordinate wählt. Durch den Vf. ist das basische Salz $PbCl_2, 3PbO$ nachgewiesen worden, während GOOD die basischen Sb-Chloride und ALLAN die Bi-Nitrate untersucht hat. WILSON hat ein Salz $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 2H_2O$ hergestellt. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 259—68. April 1903. [22/5. 1901.*].) MITTASCH.

Josef Maria Eder, *Photometrische Untersuchung der chemischen Helligkeit von brennendem Magnesium, Aluminium u. Phosphor.* Aus der im wesentlichen photographischen Zwecken dienenden Arbeit können hier nur einige Hauptpunkte hervorgehoben werden. Unter chemischer Helligkeit ist im Gegensatz zu der nach Hefnerkerzen gemessenen optischen Helligkeit der Grad der Einw. auf lichtempfindliche Platten (insbesondere Bromsilbergelatine) zu verstehen. Der Effekt einer Gesamtm. Mg ist von der Art des Anzündens, der Beschaffenheit des Metalls (Band oder Pulver), dem gasförmigen Medium und der Beimengung O-abgebender Substanzen abhängig, so dafs sich das Mg-Licht nicht ohne weiteres als Lichteinheit für genaue photographische Verss. eignet. In einer O-Atmosphäre zeigt brennendes Mg dreimal so starke Wirkung auf AgBr als in Luft; kleine Stücke Mg-Band haben relativ geringeren Effekt als gröfsere. — Blattaluminium brennt in O mit starker Lichtentw. rasch ab. — P-Licht ist im Vergleich mit Mg- u. Al-Licht nur in geringem Grade photographisch wirksam. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **112**.

IIa. 249—60. [2/4.*] Sep. vom Vf. Wien. Photochem. Lab. der k. k. Graph. Lehr- u. Versuchsanstalt.) MITTASCH.

Filippo Ré, *Hypothese über die Natur der radioaktiven Körper.* Die Erscheinungen der Radioaktivität führen den Vf. zur Hypothese, dafs die die Atome konstituierenden Teilchen anfangs äufsert feine Nebelmm. gebildet haben, durch deren Vereinigung um bestimmte Kondensationszentren scharf begrenzte Atome als „kleine Sonnen" entstanden sind. Die Atome der radioaktiven Elemente, die bezeichnenderweise die höchsten Atomgewichte besitzen, sind im Gegensatz zu den anderen „Sonnen" noch nicht völlig erloschen. Die Hypothese wird durch die vielfache Ähnlichkeit zwischen der Sonnenstrahlung und der Strahlung radioaktiver Elemente wahrscheinlich gemacht, wie sie andererseits die grofsen Energiemengen, die an geringe Mengen radioaktiver, noch nicht im endgültigen Zustande befindlichen Elemente geknüpft sind, erklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1393—95. [8/6.*].) MITTASCH.

J. Campbell Brown, *Eine direkte Methode zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme.* Der hierzu verwandte App. ist derart eingerichtet, dafs das Gewicht der Fl. bestimmt wird, die durch eine bestimmte, beim Kp. der Substanz angewandte Wärmemenge verdampft wird; die Substanz ist von einem doppelten Mantel umgeben, der ihren eigenen Dampf enthält. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 164. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

Karl Egli, *Über die Unfälle beim chemischen Arbeiten.* (II. Hälfte.) In der angegebenen Weise (vgl. C. **1902**. II. 94) behandelt Vf. in der Fortsetzung seiner Abhandlung 3. die Vergiftungen, wobei er sich auf diejenigen Stoffe beschränkt, die etwa beim Experimentieren im Mittelschulunterricht, event. noch in den ersten Semestern des Hochschulunterrichts in Betracht kommen, und 4. die Explosionen. Die Kasuistik des Vf.'s umfafst nunmehr über 650 Fälle; die Sammlung soll weiter fortgesetzt und gelegentlich veröffentlicht werden. Vf. bittet um Mitteilungen über solche chemische Unfälle, die ein allgemeines Interesse bieten, (Adresse: Kantonales Chemiegebäude, Zürich), um sie seiner Sammlung einzuverleiben und zur Warnung mitzuteilen. (Beilage zum Programm der Kantonschule Zürich **1903**. 35 bis 80; Sep. vom Vf.) ROTH.

Anorganische Chemie.

Rudolf Delkeskamp, *Über die Kristallisationsfähigkeit von Kalkspat, Schwerspat und Gips bei ungewöhnlich grofser Menge eingeschlossenen Quarzsandes.* Die drei genannten Mineralien können bekanntlich grofse Mengen Quarzsandes bei der Kristallisation einschliefsen, ohne in der Ausbildung der Kristalle wesentlich behindert zu werden. Vf. bespricht diese immerhin seltenen BB. zusammenfassend nach ihrem V. und ihrer Entstehung. (Zeitschr. f. Naturwiss. **75**. 185—208. 19/6. 1903. [1902.].) ROTH.

J. H. Kastle u. **A. S. Loevenhart**, *Katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd.* II. Vff. erörtern ausführlich die sich aus den im I. Teile (Amer. Chem. J. **29**. 397; C. **1903**. I. 1289) beschriebenen Unterss. ergebenden theoretischen Schlufsfolgerungen, die in folgenden Sätzen zusammengefafst werden:

1. Die Verzögerung der katalytischen Zers. des H_2O_2 durch verschiedene Metalle ist auf die B. dünner, unl. schützender Schichten zurückzuführen, die sich durch Einw. des Verzögerers auf das Metall bilden. Der verzögernde Einfluſs der betreffenden Substanzen, von denen einige zufälligerweise Gifte sind, ist kein Zeichen

einer wirklichen Analogie zwischen anorganischen und organischen Katalysatoren. In diesem Sinne von „Platingift" zu sprechen, ist irreführend. — 2. Für die B. von atomigem O bei der katalytischen Zers. von H_2O_2 sprechende Beobachtungen liegen nicht vor. Alle Substanzen, die H_2O_2 zers., wirken als Sauerstoffüberträger und umgekehrt. Die Oxydation entspricht dem Grade der katalytischen Zers. Oxydation und katalytische Zers. beruhen auf der Fähigkeit des Katalysators, mit H_2O_2 komplexe, unbeständige Additionsprodd., Holoxydderivate (vergl. M. TRAUBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1476; C. **93**. II. 353), als Zwischenprodd. zu bilden. Bei Ggw. geeigneter reduzierender Substanzen wirken diese unbeständigen Holoxydderivate als oxydierende Agenzien, bei deren Abwesenheit zers. sie sich spontan in molekularen O, W. und den Katalysator in seiner ursprünglichen Form, bezw. ein Oxydationsprod. desselben, oder, wie meistens, Oxydation und spontane Zers. erfolgen gleichzeitig nebeneinander. Den durch H_2O_2 bewirkten Reduktionsvorgängen gehen immer Oxydationen voraus, so daſs H_2O_2 im eigentlichen Sinne nicht als reduzierendes Agens aufgefaſst werden kann. So verläuft z. B. die Einw. von H_2O_2 auf Ag_2O wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$1.\ Ag_2O + 3H_2O_2 = H_4Ag_2O_6 + H_2O.$$
$$2.\ H_4Ag_2O_6 = 2Ag + 2H_2O + 2O_2.$$

3. Die Fähigkeit der LOEWschen Katalase, H_2O_2 zu zers., ist nicht als physiologische Funktion aufzufassen, die den Zweck hat, die Zelle vor der toxischen Wirkung des H_2O_2 zu schützen, sondern beruht wahrscheinlich auf der Tendenz derselben, ein unbeständiges Holoxydderivat zu bilden, das sich unter Entw. von molekularem O zers. (Vgl. dazu POZZI-ESCOT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 280; C. **1902**. I. 1067.) (Amer. Chem. J. **29**. 563—88. Juni 1903. [November 1902.] Lexington. State College of Kentucky.) ALEXANDER.

Richard Willstätter, *Über Kristallhydroperoxyd.* Wenn auch in der Literatur verschiedene Molekularverbb. des Hydroperoxyds beschrieben sind, so scheint es doch noch nicht bekannt zu sein, daſs das H_2O_2 gleich dem H_2O mit sehr vielen Salzen zusammenzukristallisieren vermag. Diese *Kristallhydroperoxyd* enthaltenden Salze können die Persulfate u. Percarbonate in vielen Fällen ersetzen u. gestatten auch eine bequeme Dosierung wss. Hydroperoxydlsgg. von genau bekanntem Gehalt. Da sie an Ä. u. andere Solvenzien das H_2O_2 leicht abgeben, dürften sie bei organischen Arbeiten ebenfalls nützliche Verwendung finden. — Die *Verbindung des Ammoniumsulfats mit Hydroperoxyd*, $(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O_2$, scheidet sich, wenn man eine Lsg. des Salzes über H_2SO_4 verdunsten läſst, in durchsichtigen Tafeln und derben Prismen mit paralleler Auslöschung ab, die nach Ozon riechen, an der Luft langsam, im Vakuum rascher verwittern u. bei gelindem Erwärmen im Vakuum hochprozentiges H_2O_2 überdestillieren lassen. In geschlossenen Gefäſsen ist das Salz gut haltbar; in W. l. es sich unter Knistern leicht mit schwach saurer Rk. — Aus einer Lsg. von *Glaubersalz* in nicht zu verd. H_2O_2 scheiden sich wasserhelle oktaedrische Kristalle (wahrscheinlich bipyramidale Formen des rhombischen Systems) ab, welche die Zus. $Na_2SO_4 \cdot H_2O \cdot {}^1/_2 H_2O_2$ besitzen, geruchlos und auch ziemlich luftbeständig sind. Im Vakuum über H_2SO_4 verlieren sie rasch das Kristallw. und langsam das H_2O_2. — Auch *Alaun*, *Aluminiumsulfat*, *Borax* u. *Na-Acetat* vermögen mit H_2O_2 zu kristallisieren; die H_2O_2-Doppelverb. des letztgenannten Salzes (eine leicht verwitternde, blättrige M.) enthält 19—22% Kristallhydroperoxyd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1828—29. 20/6. [25/5.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.) STELZNER.

S. Tanatar, *Über Superoxyde.* Nach den früheren Beobachtungen des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 205; C. **1900**. I. 453) lassen sich die Verschiedenheiten

im Verhalten der „*echten*“ u. „*unechten*“ *Peroxyde* aus thermochemischen Gründen erklären. Auch die folgenden Verss. bestätigen diese Auffassung. — Erwärmt man 50 ccm 3%ig. $KMnO_4$-Lsg. mit 5 g Barythydrat, so entwickeln sich in 15 Min. nur 2—3 ccm Sauerstoff; fügt man aber frisch bereitetes *Nickel-* oder *Kobaltperoxyd* hinzu, so tritt, unter Entfärbung der Fl., momentan stürmische O-Entw. ein. — Die Peroxyde allein zers. $KMnO_4$ nur langsam; auch bei einem Ersatz des $Ba(OH)_2$ durch NaOH verlangsamt sich die O-Entw. erheblich. — Die Erscheinung, daſs die „unechten“ Peroxyde bei gewissen Rkk. statt Hydroperoxyd W. und Sauerstoff liefern, erklärt sich durch die Annahme, daſs es hierbei an der zur B. des H_2O_2 erforderlichen Energie ($H_2O_2 = H_2O + O + 23$ Cal.) fehlt. Dies ist z. B. der Fall bei der Hydrolyse des *Bariumperoxyds* mit W., ferner bei der Zerlegung desselben mit SS., deren Neutralisationswärme mit Baryt kleiner als 3,5 Cal. ist, oder mit Salzen, welche unter B. des entsprechenden Ba-Salzes einwirken, während die ihnen zu Grunde liegende Base Hydroperoxyd nicht zers. und auch selbst kein Peroxyd gibt. — Bei der Einw. von NH_4-Salzen auf Ba-Peroxyd in der Wärme bildet sich zwar unter Entw. von O das entsprechende Ba-Salz, diese Rk. ist jedoch der sekundären Wirkung des NH_3 zuzuschreiben, welches das Superoxyd ziemlich rasch zers. In der Kälte erhält man auch bei dieser Rk. Hydroperoxyd. — Bei der Einw. von H_2O_2 auf $Al(OH)_3$ entsteht kein Al-Peroxyd; fügt man aber überschüss. H_2O_2 zu k. wss. Lsgg. von K- oder Na-Aluminat und fällt mit A., so entstehen gallertartige, allmählich kristallisierende Ndd. der Zus. $AlO_4Na_3 + 9H_2O$, bezw. $AlO_3K + 6H_2O$, die man als *Peraluminate* bezeichnen könnte, die aber wahrscheinlich nur Doppelverbb. der Aluminate mit H_2O_2 sind, in welchen letzteres das Kristallw. vertritt. — Als schwache SS., welche das Ba-Peroxyd unter O-Entw. zers., ohne selbst das H_2O_2 zu spalten, lieſsen sich *Phenol* u. *Nitrophenole* gut verwenden; als gleichartig wirkendes Salz kann auch *Aluminiumchlorid* dienen. Da dieses Chlorid in wss. Lsg. stark hydrolysiert ist, wirkt ein groſser Überschuſs desselben wie freie HCl unter B. von H_2O_2 ein; basisches $AlCl_3$ ruft dagegen vorwiegend O-Entw. hervor. — Die Hydrolyse des $AlCl_3$ vollzieht sich demnach viel langsamer als die Einw. auf Ba-Peroxyd. — *Aluminiumphosphat* zerlegt in W. suspendiertes BaO_2 langsam unter O-Entw. — *Calciumperoxyd* wird von schwachen SS. und Al-Salzen rascher u. glatter als BaO_2 zerlegt. — Der Umstand, daſs getrocknetes Ba-Peroxyd besser reagiert als das Hydrat $BaO_2 + 8H_2O$, ist vielleicht so zu erklären, daſs diese Substanz eine Doppelverb. $Ba(OH)_2 + H_2O_2 + 7H_2O$ ist, in welcher 1 Mol. Kristallw. durch 1 Mol. Kristallhydroperoxyd ersetzt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1893—97. 20/6. [27/5.] Odessa. Chem. Lab. d. Neuruss. Univ.) STELZNER.

Fritz Ephraim, *Über Regelmäſsigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze.* II. Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1177—84; C. **1903**. I. 1168.) Daſs sich die früher aufgestellten Regeln beim fünfwertigen Sb nicht bestätigt finden, liegt nur daran, daſs die betreffenden Verbb. wegen Zersetzlichkeit des Antimonpentachlorids in konz. HCl dargestellt werden müſsten, in der wiederum die positiven Halogenmetalle swl. sind. Das von POGGIALE beschriebene Salz $SbCl_3 \cdot 3NH_4Cl + 1{,}5H_2O$ scheint nicht zu existieren. Zweifelhaft ist die Existenz der folgenden Verbb.: $10SbCl_3 \cdot 23KCl$; $10SbBr_3 \cdot 23KBr$; $10SbCl_3 \cdot 23RbCl$; $10SbBr_3 \cdot 23RBr$, die jedenfalls zusammengesetzt sind wie $SbCl_3 \cdot 2KCl$ etc. Eine Tabelle der Antimontrihalogendoppelsalze, welche diese Vermutung berücksichtigt; bietet mannigfache Bestätigung für des Vf.s Regeln. Daſs Antimontrifluorid nur 1,5 Lithiumfluorid bindet, ist in der Schwerlöslichkeit des letzteren begründet, daſs $SbCl_3$ mit $2NH_4F$ u. $3NaF$ kristallisiert, ist ein Beweis mehr für die Richtigkeit der Theorie, daſs das NH_4 einen gröſseren Raum einnimmt wie das Na. Verss. machen es wahrscheinlich, daſs $SbCl_3$ auch mit mehr als 1 Mol. NaCl kristallisiert, das dem $SbCl_3 \cdot$

2KCl gegenüber bisher allein bekannt war. Wenn man berücksichtigt, daſs 2 Cs-Atome, wenn auch ihre Volumensumme hinter derjenigen eines Baryumatoms zurückbleibt, doch gröſseren Raum einnehmen werden, als ein einzelnes Ba-Atom, dann klärt sich auch der scheinbare Widerspruch, daſs $SbCl_3$ mit einem Ba ($SbCl_3 \cdot BaCl_2$) u. 1,5 Cs ($2SbCl_3 \cdot 3CsCl$) kristallisiert. Antimonjodid kristallisiert zwar mit mehr Halogenammoniummolekülen als Antimonfluorid und -chlorid, gehört aber, wie später gezeigt werden wird, einem andern Typus an. Andere neu dargestellte Doppelsalze fügen sich den Forderungen der Theorie ohne weiteres. Von Beryllium wurde die Verb. $SbCl_3 \cdot BeCl_2$ erhalten, dagegen nicht $2SbCl_3 \cdot BeCl_2$, wahrscheinlich, weil in diesem Falle das als Zentralatom fungierende Be ein zu kleines Volumen (Atomgew. 9) hat, als daſs sich ein Komplex $SbCl_3$ zweimal herumlagern könnte. Vom Mg (mit gröſserem Atomgemicht) ist das Salz $2SbCl_3 \cdot MgCl_2$ mit Leichtigkeit erhältlich. Folgende neue Doppelchloride sind isoliert worden: $SbCl_3 \cdot 2LiCl + 5H_2O$, dünne, biegsame, hygroskopische Nadeln, die beim Erwärmen schmelzen. $SbCl_3 \cdot 2LiCl + 6H_2O$, dickere Säulen. $SbCl_3 \cdot 2LiCl$ entsteht auf dem Wasserbade. — $SbCl_3 \cdot BeCl_2 + 3H_2O$, auſserordentlich hygroskopischer Kristallbrei. $SbCl_3 \cdot BeCl_2 + 4H_2O$. — $SbCl_3 \cdot MgCl_2 + 5H_2O$, farblose Kristallblätter, bisweilen Platten von mehreren cm Durchmesser. $2SbCl_3 \cdot MgCl_2$, langfaserige Kristallmasse, die schon bei gelinder Wärme schmilzt u. sehr hygroskopisch ist. Alle beschriebenen Salze sind in HCl sll. Aluminiumantimondoppelchloride scheinen nicht darstellbar zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1815—24. 20/6. [18/4.] Bern. anorg. Lab. d. Univ.)
MEUSSER.

Fritz Ephraim, *Über Regelmäſsigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze.* III. Mitteilung. 1. Gegen den Einwand GROSSMANNs (vergl. S. 9), daſs der Vf. nicht das Molekularvolumen berücksichtige, führt er ein Citat von VICTOR MEYER ins Feld, aus dem hervorgeht, daſs dies geradezu fehlerhaft wäre, und z. B. beim NH_4 die sterische Behinderung nur durch das N und einem unbekannten Teile hervorgebracht würde. Die Wirkung dieses unbekannten Teils läſst sich theoretisch gar nicht voraussehen, u. praktisch ergibt sich, daſs es dem NH_4 ungefähr die Mittelstellung zwischen Na u. R zuweist. — 2. Die Cyandoppelverbb. hat der Vf. absichlichtlich unberücksichtigt gelassen, weil in ihnen das „Halogen" nicht aus einem, sondern aus mehreren Atomen besteht und deswegen vorläufig unübersehbare Abweichungen zur Folge hat. — 3. Der Vf. hat nicht behauptet, daſs der Gesamtwassergehalt der Doppelsalze mit steigendem Atomgewicht fällt, sondern nur, daſs das an Metall gebundene W. sich mit steigendem Atomgewicht des positiven Metalls vermindert. — 4. Es ist bisher nicht versucht worden, Doppelverbb. vom Kobaltbromür mit anderen Bestandteilen als Cs darzustellen. — 5. Anläſslich der Besprechung von $SbJ_3 \cdot 4NH_4J$ (vergl. vorsteh. Referat) hatte der Vf. eine von GROSSMANN gemachte Einwendung angedeutet. Sie läſst sich beseitigen, wenn man sich in diesem Falle auf die REMSENsche Theorie stützt, die ja gegenüber der WERNERschen einiges erklärt, bei welcher diese versagt. Nach REMSEN gehören Salze wie $PbBr_2 \cdot 2KBr$ u. $PBr_3 \cdot CsBr$ zwei verschiedenen Typen an, indem jenes zweiwertiges, dieses dreiwertiges Halogen enthält, und beide mit Alkalibromid gesättigte Formen darstellen. Das Cs-Doppelsalz würde somit keine Ausnahmestellung einnehmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1912—14. 20/6. [4/6.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.)
MEUSSER.

Ralph E. Delury, *Geschwindigkeit der Oxydation von Jodkalium durch Chromsäure.* Die Verss. wurden bei 30° in der Weise ausgeführt, daſs zu dem Gemisch von KJ, H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ zu bestimmten Zeiten ein die Rk. aufhebendes Gemisch von Na-Acetat und ca. $^9/_{10}$ der zur völligen Neutralisation der H_2SO_4 erforderlichen $NaHCO_3$-Menge zugefügt wurde, worauf die Titration des ausgeschiedenen

Jods erfolgte. Aus den tabellarisch u. graphisch wiedergegebenen Messungen geht hervor: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nahezu proportional der Konzentration des Bichromats u. dem Quadrat der Konzentration der S.; die Beziehung zur Konzentration des Jodids wird durch eine Gleichung der Form $R = mC + nC^2$ ausgedrückt, wonach man annehmen kann, daſs zwei primäre Oxydationsprodd. entstehen, von denen das eine 1 Mol. KJ, das andere zwei beansprucht. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit (ermittelt durch Vergleich mit Verss. bei 0°) beträgt etwa 1,4. Die Rk. wird durch Ferrisalze merklich beschleunigt, während eine groſse Zahl bei anderen Oxydationsprozessen katalytisch wirkender Stoffe ohne Wirkung sind. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 239—53. April. [Febr.] Univ. of Toronto.) MITTASCH.

Albert Granger, *Über die Einwirkung von Arsen auf Kupfer.* Erhitzt man eine Glasröhre, in der sich je ein mit As und reduziertem Cu beschicktes Porzellanschiffchen befindet, im S-Dampf (440°) und leitet gleichzeitig einen CO_2-Strom durch die Röhre, so entsteht kristallinisches *Kupferarsenid* von der Formel Cu_5As_2. Metallglänzende, blaugraue, kubische Oktaeder (krist. Unters. von DE SCHULTEN), D. 7,56, l. in HNO_3, reagiert leicht mit den Oxydationsmitteln, Cl, Br und Königsw., wird an der Luft matt. Oberhalb 440° gelingt die Darst. des Arsenids Cu_5As_2 weniger gut; bei mangelhafter Zufuhr von Arsendämpfen entstehen immer arsenärmere Prodd. Sämtliche Kupferarsenide zers. sich in der Hitze unter Entw. von As. Bei 1200° hält das Cu nur noch 20% As zurück. — Das gleiche Arsenid Cu_5As_2 entsteht, wenn auch weniger glatt, bei der Einw. von Arsentrichlorid auf Cu oder von As auf Kupferchlorid. Die vom Vf. bei der Darst. der Kupferphosphide benutzten Methoden (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 60 u. 62; C. **98**. I. 1262) lieferten kein arsenreicheres Prod. als Cu_5As_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1397—99. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

Eduard Jordis u. **H. Kanter**, *Beiträge zur Kenntnis der Silikate.* III. Zersetzung von Erdalkalisilikaten durch Wasser. (Vergl. S. 12.) Entgegen der bisherigen Anschauung sind die Erdalkalisilikate in W. zl. Gleichgültig welche Konstitution man annimmt $BaSiO_3$ oder BaH_2SiO_4, immer muſs eine elektrolytische Dissociation u. daneben Hydrolyse stattfinden. Nach den üblichen Annahmen ist nun die Kieselsäure kolloidal gel. u. sollte sich nach der Dekantation in der Lauge finden, das ist nicht der Fall, sie befindet sich im Bodenkörper, der durch Behandlung mit W. immer saurer wird. Andeutungen für diese Erscheinungen finden sich unter anderem von MYLIUS und FÖRSTER in Unterss. an Alkalisilikaten. Die jetzigen zweckmäſsig angestellten Verss. lehren, daſs die absolute Löslichkeit des Erdalkalisilikats mit jeder Laugung sinkt, relativ ist in den Laugen immer mehr Erdalkali u. immer weniger Kieselsäure. Die früher beschriebenen, mit entwässerter Kieselsäure entstandenen Stoffe, die schon sauer sind, verhalten sich bei Auslaugungsverss. mit sd. W. den Metasilikaten analog, wenn sie auch andere „Laugenkörper" geben. Einige der letzteren schieden sich kristallinisch ab und hatten eine vom Bodenkörper abweichende Zus. Sind über 29 g Silikat auf 1 l W., so verläuft der Vorgang anders, als im andern Falle. Behandelt man die zurückbleibenden Bodenkörper mit neuen Wassermengen, so geht die Zers. weiter. Aus solchen Laugen wurde ein gallertartiger Körper durch A. abgeschieden, der der Formel $BaSiO_3 \cdot H_2O$ sich nähert. Deutlich zeigt sich, daſs der Gehalt der Laugen an Kieselsäure ab-, der an Ba zunimmt, während das Verhältnis im Bodenkörper umgekehrt ist. Bei zwei Verss., die zu annähernd sich deckenden Parallelreihen führen, zeigt sich, daſs es nicht gleichgültig ist, ob man wiederholt mit kleinen Mengen W. oder mit einer solchen, die der Summe derselben entspricht, die Behandlung vornimmt. Doch

mufs der Einflufs der Zeit noch studiert werden. Zu jenen Verss. war ein Stoff genommen worden, der von einer S. mit 16,5 W. erhalten war und der Formel $(BaO)_3 \cdot (SiO_2)_4 \cdot 4{,}5\,H_2O$ entsprach. Hier schieden sich aus den Laugen kristallisierte Körper von der Zus. $BaO(SiO_2)_6$ ab u. aus der Mutterlauge solche von der Formel $BaO(SiO_2)_8$. Daneben auch etwas amorpher Stoff, über den nichts ausgesagt werden kann. Auch beim Strontiummetasilikat, $SrO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, gaben die ersten Laugen ein bestimmtes saures Silikat, die späteren nicht mehr. Durch A. konnten Verbb. verschiedenster Zus. abgeschieden werden. Das Silikat $SrO_4(SiO_2)_3 \cdot 5\,H_2O$ wurde als solches gelöst. Aus der Lsg. schieden sich Platten ab, die 61,35% SrO auf 38,2 SiO_2 enthielten, wahrscheinlich = $SrSiO_3 \cdot (63{,}2\,SrO : 36{,}6\,SiO_2)$. Beim Calciumsilikat wurden sehr unregelmäfsige Zahlen gefunden. Durch Einw. von HCl und CO_2 liefs sich ermitteln, dafs die Beständigkeit mit der Löslichkeit (Atomgewicht) der Basis sinkt. W. nehmen alle in feuchter Atmosphäre auf und geben es an H_2SO_4 wieder ab, wobei die klein kristallisierten und amorphen am schnellsten reagieren. (Z. anorg. Ch. **35**. 336—43. 20/6. [10/4.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

F. Krafft, *Verdampfen und Sieden der Metalle in Quarzglas und im elektrischen Ofen beim Vakuum des Kathodenlichts.* Über die Prozesse des langsamen Verdampfens einerseits und des energischen Siedens andererseits als Vorbedingung rascher Dest. der Metalle in leeren Räumen, über die dazu erforderlichen Temperaturen etc. fehlen bislang nähere Angaben so gut wie vollständig; die zuverlässige Beschaffung derartiger Daten, sowie einer bequemen Methode zu ihrer Ermittlung und Ausnutzung bilden aber den eigentlichen Ausgangspunkt für eine rationelle Metalldest. Vf. hat in dem Versuchslaboratorium der Firma W. C. HERAEUS unter Mitwirkung von **R. Küch** u. **E. Haagn** zu diesem Zwecke eine gröfsere Versuchsreihe unternommen. Als erste und wichtigste Aufgabe wurde es erachtet, die genaue Siedetemperatur der verschiedenen Metalle im Vakuum des grünen Kathodenlichtes festzustellen, da die Kenntnis derselben eine Reihe der wertvollsten Folgerungen für die Praxis der Metalldest. ziehen zu lassen versprach. Die wichtigen theoretischen Grundlagen für das Sieden im Vakuum waren schon durch die früheren Unterss. des Vf.'s (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1623; C. **99**. II. 169) geschaffen. Danach läfst sich das Sieden im Gegensatz zu der bisherigen Anschauung als eine Atmosphärenbildung definieren, gleichviel, ob nebenher auch noch der Luftdruck zu überwinden ist oder nicht. Man konnte aus den Unterss. den Schlufs ziehen, dafs alle Metalle, die sich im Vakuum zu einer Fl. schm. lassen, wie jede andere Flüssigkeit, zunächst Verdampfungserscheinungen zeigen müssen, die zuletzt in ein normales Sieden übergehen.

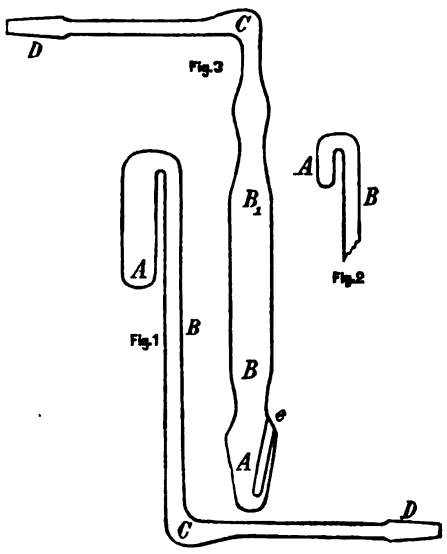


Fig. 3.

Die Arbeiten des Vf.'s wurden dadurch wesentlich begünstigt, dafs ihm zwei

erst in neuerer Zeit zu grofser Vollkommenheit gelangte Hilfsmittel zur Verfügung standen, Destillationsgefäfse aus Quarzglas und elektrische Öfen. Das Quarzglas stempelt sich durch seine vollkommene Durchsichtigkeit, durch seinen gegenüber dem gewöhnlichen Glase um 800° höher liegenden Erweichungspunkt, vor allem aber durch seine fast vollkommene Unempfindlichkeit gegen die gröfsten Temperaturunterschiede zum Idealmaterial für Metalldestst. Für seine Unterss. be-

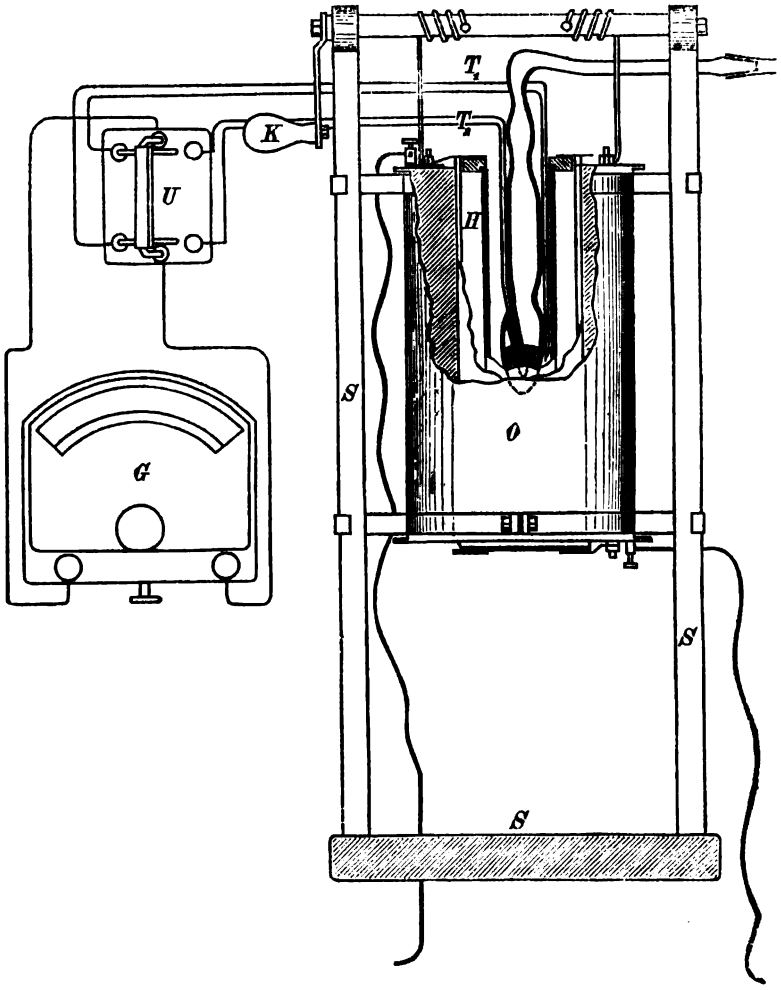


Fig. 4.

diente sich Vf. zweier Gefäfstypen (vgl. Fig. 3), von denen der erstere (1 u. 2) zum Verdampfen und Überdest. der untersuchten Metalle in kleineren Mengen (1—5 g) benutzt wurde; die dünnwandige Form 1 konnte wiederholt Temperaturen bis 1200° ausgesetzt werden. Der zweite Typus (3) enthält in seinem Siedegefäfs ein enges, unten geschlossenes Quarzglasröhrchen *e*, welches ein Thermoelement zur bequemen Messung der Temperatur aufnehmen kann; je nach der gewünschten

Steighöhe für Metalldämpfe wurde das Quarzglasrohr mehr oder weniger tief (bis B oder B_1) in den cylindrischen Heizraum des elektrischen Ofens gebracht. Der zu den Verss. dienende elektrisch geheizte Laboratoriumsofen (vgl. Fig. 4) besteht in seinem Hauptteil aus einem mit dünnem Platinblech spiralförmig umwickelten Porzellancylinder O, der in einer aus der Figur ersichtlichen Weise an einem Gestell S befestigt ist und mit der Kurbel K leicht auf- und abbewegt werden kann. Zur Verhinderung der Luftzirkulation wird der Ofen oben oder unten mit einer Glimmerplatte verschlossen. — Die Ausführung der Verss. erfolgte von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus; in der ersten Versuchsreihe handelte es sich nur um die Messung der für das Verdampfen und Sieden der Metalle erforderlichen Lufttemperaturen des cylindrischen Heizraumes, bei der zweiten sollte die Temperatur des unter Rückfluß sd. Metalls festgestellt werden, teils um die Siedetemperatur desselben in Apparaten von der betreffenden Steighöhe zu ermitteln, teils um den gesetzmäßigen Wechsel der Siedetemperatur mit wechselnder Steighöhe (vgl. auch die oben citierte Abhandlung!) der Dämpfe wiederholt in einer Operation beobachten zu können. Zu den ersten Verss. dienten die Gefäße 1 u. 2, zu den letzteren die Gefäße 3.

1. Versuche mit Messung der Lufttemperatur. Chemisch reines *Zink* wurde in einem Apparat, Typus 1, bei grünem Kathodenlicht zunächst auf 430° Lufttemperatur erhitzt, nach kurzer Zeit zeigte sich, noch ehe das Metall geschmolzen war, bei B ein starker Metallbeschlag; beim successiven Einstellen des Ofens auf tiefere Temperaturen zeigte sich, daß die Sublimationsgeschwindigkeit des Zn bei 300° noch eine bemerkenswert große ist. — Der ungefähre Siedepunkt des Zn wurde bei 640° Lufttemperatur u. grünem Kathodenlicht gefunden. Das sd. Metall zeigte deutlich das Leidenfrostsche Phänomen. Die Dauer der Rektifikation von 5 g Metall betrug trotz häufiger Unterbrechungen zum Herunterschmelzen des Kondensats nur 30 Minuten. — Kadmium, den gleichen Operationen unterworfen, gab bei 322° schon deutlichen Metallbeschlag; bei 448° begann eine langsame Dest. des Metalles, bei 455° war sie völlig im Gange; die Erscheinung des Leidenfrostschen Tropfens war auch hier zu beobachten. Selen entpuppte sich als eine im Vakuum des Kathodenlichtes leicht flüchtige Substanz, da es bei 380° Außentemperatur rasch überdestillierte. Tellur gibt bei 430° schon starken Metallbeschlag energisches Sieden findet gegen 550° statt. — Die Destillation des Bleies vollzieht sich bei Ggw. eines kleinen Kohlesplitterchens sehr glatt; bei 800° ist ein ziemlich dichter Beschlag entstanden, bei 1160—1180° Außentemperatur destilliert das Metall lebhaft über; viel schwerer flüchtig ist das Zinn, es zeigte bei 1100° noch nicht die geringste Verdampfung; dagegen geht die Dest. des Antimons schon bei 762° Außentemperatur vor sich und ist gegen 775—780° eine verhältnismäßig lebhafte; Beschlagbildung ist bei 670° zu beobachten. — Wismut gibt bei 540° den ersten dunklen Anflug an der Kondensationsstelle B (Fig. 3), siedet aber erst bei 1050°; 3 g Metall konnten vom Beginn des eigentlichen Siedens an in der erstaunlich kurzen Zeit von 15 Minuten destilliert werden.

Das Verdampfen von Silber, Gold und Kupfer vollzieht sich unter den annähernd gleichen Erscheinungen. Silber zeigt schon in der Nähe seines F. langsame Verdampfung, bei 1200° ist dieselbe ziemlich rasch, bei 1340° konnte an der Kondensationsstelle B reichliche Tropfenbildung beobachtet werden, ohne daß es zum eigentlichen Sieden gekommen war; Vf. vermutet, daß dasselbe gegen 1400° erfolgen dürfte. Kupfer zeigt bei 1315° langsame Verdampfung, ist also weniger flüchtig als Ag; das eigentliche Sieden dürfte sich nur in Apparaten, die auf 1500 bis 1600° geaicht sind, vornehmen lassen. — Gold endlich ist das von den drei Metallen am schwersten flüchtige; es zeigt bei 1375° nur sehr langsame Verdampfung, Sieden dürfte erst bei ca. 1800° erfolgen.

2. Versuche mit Messung der Siedetemperatur der in Quarzglas siedenden Metalle. Die Verss. wurden in den Apparaten Typus 3 (Fig. 4) ausgeführt; es kamen 20—30 g des frisch zerschnittenen Metalls in Anwendung; die Versuchsanordnung ist aus der oben beschriebenen Fig. 3 ersichtlich. Wie Vf. früher schon an anderen Beispielen dargelegt hatte, zeigte sich auch hier die Abhängigkeit des Kp. von der Steighöhe der Dämpfe in auffallendem Maſse. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Thermoelementes. Kadmium siedet im groſsen Quarzglasrohr bei 6 cm Steighöhe bei 450°, bei 9—10 cm bei 470°, bei 13 bis 14 cm gegen 480°. — Der Kp. des Zinks beträgt bei 60 mm 545°, bei 100 mm 553°, bei 135 mm 560°; während der ganzen Dauer der Dest. wurde die Aufsentemperatur konstant auf 714° gehalten, die Siedetemperaturen konnten daher mit besonderer Genauigkeit festgestellt werden. — Wismut: Kp. bei 60 mm Steighöhe der Dämpfe: 993—995°; bei 90 mm Steighöhe: 1013—1015°; bei 135 mm 1045°. — Antimon: Kp. bei 5—6 mm Steighöhe: 735°. — Blei: Kp. bei mittlerer Steighöhe: 1140—1142°; bei einer Vergröſserung der Steighöhe um 45 mm stieg die Siedetemperatur auf 1172—1173°. — Zur Ausführung der Verss. benutzte Vf. ferner noch die von ihm modifizierte v. BABOsche Wasserquecksilberluftpumpe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1690—1714. 23/5. [9/5.].) HÖNIGSBERGER.

Richard Willstätter, *Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat.* NABL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3093. 3554; Monatshefte f. Chemie **22**. 737; C. **1900**. II. 1227; **1901**. I. 294; II. 1036) hat angegeben, daſs diese Rk. zur B. von Na-Tetrathionat führt, wenn man das frei werdende Alkali sofort neutralisiert, während, wenn man letzteres unterläſst und überschüssiges Thiosulfat anwendet, ein Gemisch von 2 Mol. Na-Sulfat mit je 1 Mol. Dithionat und Tetrathionat entsteht. — Der Vf. fand, daſs, wenn man eine Thiosulfatlsg. mit H_2O_2 versetzt, sich zunächst eine alkal. Lsg. bildet, daſs jedoch neutrale Rk. eintritt, sobald man 2 Mol. H_2O_2 hinzugefügt hat. Das Erreichen dieses Punktes erkennt man leicht mittels Phenolphtaleïn, sowie daran, daſs auf Zusatz von SS. keine Fällung von Schwefel mehr eintritt; die Lsg. enthält alsdann ein äquimolekulares Gemisch von Na-Sulfat und -Trithionat. — Zur *Darstellung von Na-Trithionat*, $Na_2S_3O_6 + 3H_2O$, tropft man unter starker Kühlung 52 ccm 30%ig. H_2O_2 in eine turbinierte Lsg. von 62 g $Na_2S_3O_3$ in ca. 50 g W. ein, läſst dann die Hauptmenge des Na-Sulfats ausfrieren und dunstet das Filtrat im Vakuum ein. Das bei zu starkem Einengen mit etwas Sulfat verunreinigte Trithionat bildet in W. sll., durchsichtige, tafelige Kristalle, deren Messung mit den Angaben VILLIERS (C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 853. 1356) übereinstimmende Werte ergab. — Merkurinitrat fällt aus der Lsg. einen grünlichbraunen Nd., der beim Erwärmen schwarz und dann beim Kochen weiſs wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1831—33. 20/6. [25/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

G. T. Moody, *Das Rosten des Eisens.* Die Behauptung von DUNSTAN (S. 14), daſs die Ggw. von CO_2 für den Prozeſs des Rostens nicht wesentlich sei, und daſs diese Umwandlung durch H_2O_2 bewirkt werde, beruht auf der Beobachtung, daſs Lsgg. von CrO_3, $K_2Cr_2O_7$, $K_4Fe(CN)_6$, $NaNO_2$ und anderen Substanzen, die H_2O_2 zersetzen, auch das Rosten vollständig oder fast vollständig verhindern. In Wirklichkeit ist die verzögernde Einw. dieser Substanzen ihrem Einfluſs auf die Absorption der CO_2 zuzuschreiben. So absorbiert W. 90,6 Vol. CO_2, während eine 15%ig. Lsg. von CrO_3 unter denselben Bedingungen nur 4,2 Vol. und eine 20%ig. $NaNO_2$-Lsg. 5,6 Vol. absorbiert. Eine Lsg. von CrO_3, die an und für sich Fe nicht angreift, ist um so eher von schützendem Einfluſs, als sie auſserordentlich leicht Fe_2O_3 auflöst. Eisen, welches in Berührung mit einer 1%ig. Lsg. von CrO_3 der Luft aus-

gesetzt wird, bleibt mehrere Wochen hindurch glänzend, obwohl das Metall langsam in Lsg. geht. Zuweilen beginnt sich Rost auf dem Metall zu bilden, obgleich die Lsg. noch freie Chromsäure enthält.

Setzt man Fe der Einw. von H_2O und O aus, die zuvor nach Möglichkeit von CO_2 befreit sind, so erfährt das Volumen des O praktisch keine Änderung; läfst man aber CO_2 zutreten, so nimmt das Volumen des O rapid ab, und Rost tritt in Erscheinung. — Die Rk. zwischen Fe und wss. CO_2 läfst sich vergleichen mit der zwischen Fe und H_2SO_4. Eine durch Sättigen von 2,4 l W. mit CO_2 bei 18° bereitete Lsg. von CO_2 lieferte in Berührung mit 500 g reiner Eisenspäne innerhalb von 7 Tagen 635 ccm H. Nach Verlauf von einer Woche enthielt die Lsg. 0,1% Fe als Ferrodicarbonat, eine Substanz, die durch atmosphärischen O leicht unter B. eines Gemisches von Ferrocarbonat und Fe_2O_3 und Regeneration eines Teiles der CO_2 zers. wird. Aus der Leichtigkeit, mit der diese Umwandlung stattfindet, folgt, dafs in Ggw. von O eine bestimmte Gewichtsmenge CO_2 einen stärker zerstörenden Einfluſs auf Fe ausübt, als die äquivalente Menge H_2SO_4 oder HCl. — Das Rosten beruht primär auf der Wechselwirkung zwischen Fe und S.; alsdann bildet sich Rost infolge der Oxydation eines Ferrosalzes. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 157—60. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

Carl Renz, *Über Indiumoxyd.* Da das Indium in mancher Beziehung dem Aluminium ähnlich ist, prüfte Vf. dessen Oxyd auf Kristallisationsfähigkeit, Schmelzbarkeit und Fähigkeit, sich zu polymerisieren. Nach den älteren Literaturangaben ist das In_2O_3 ein gelbes, unschmelzbares, nicht flüchtiges, amorphes Pulver, das in h. verd. SS. ll. ist, während sein Hydroxyd in NH_3 u. Salmiak unl. ist. — Erhitzt man das gelbe, völlig eisenfreie Oxyd auf einem Iridiumblech mittels des Sauerstoffgebläses auf hellste Weifsglut, so färbt es sich grau und wird in h. verd. HCl partiell unl. Der weifse Rückstand ist auch in h. konz. HCl und H_2SO_4, sowie in Königsw. völlig unl. — Aus der salzsauren Lsg. fällt NH_3 ein Hydroxyd, dessen kleinerer Teil im Überschufs des Fällungsmittels l. ist. — Das in NH_3 unl. Hydroxyd liefert beim Trocknen und Glühen gewöhnliches gelbes In_2O_3 zurück. — Wird das ammoniakalische Filtrat mit HCl annähernd neutralisiert, so scheidet sich ein weifses Hydroxyd ab, das beim Glühen ein grauweifses Oxyd liefert. — Aus der Lsg. dieses Oxyds in verd. HCl fällt NH_3 einen Nd., der im überschüss. Fällungsmittel nicht mehr vollständig l. ist. — Die *Polymerisation des Indiumoxyds* vollzieht sich also in ähnlicher Weise wie nach HERZ beim Zn-, Al- u. Cr-Hydroxyd. — Das In_2O_3 ist noch weit schwerer schmelzbar als Al_2O_3; als es in Stäbchen- oder Pulverform mit dem Knallgasgebläse, sowie im elektrischen Ofen auf extrem hohe Temperaturen erhitzt wurde, blieb es noch unverändert, nachdem das Al_2O_3 längst geschm. war. — Bei einem dieser Verss. hatte sich an der Oberfläche eine Schicht glänzender Flitter gebildet, die aus *kristallisiertem Indiumoxyd* bestanden. — Die vier im Voranstehenden charakterisierten Modifikationen des In_2O_3 verhalten sich spektroskopisch völlig gleichartig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1847—50. 20/6. [25/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

H. Euler, *Über Silberammoniakbasen und Silbercyanwasserstoffsäure.* Auf Grund der Beziehungen, welche OSTWALD u. BREDIG zwischen Konstitution u. Affinitätsgröfse zwischen Basen und SS. gefunden haben, steht zu erwarten, dafs durch Unterss. komplexer Basen und SS. die Konstitution der komplexen Ammoniak- etc. Salze aufgeklärt werden kann. Die Base, welche durch Auflösung von Silberoxyd in wss. NH_3 gebildet wird, u. deren Salze BODLÄNDER studiert hat, wurde in Lsg. mit Hilfe gebräuchlicher physikalisch-chemischer Methoden untersucht. Aus den Leitfähigkeiten, die ebenso wie die übrigen Resultate tabellarisch wiedergegeben

sind, geht hervor, dafs Ag_2O mit NH_3 zu einer Base zusammentritt, die den Alkalien in Bezug auf Dissociation noch überlegen ist. Die Wanderungsgeschwindigkeit, die aus dem Vergleich der Leitfähigkeit einer Lsg., welche in Bezug auf $AgNO_3$ $^1/_{10}$-n., auf NH_3 $^9/_{10}$-n. mit einer solchen, die $AgNO_3$ $^1/_{10}$-n. war, festgestellt wurde, deutet darauf hin, dafs das komplexe Ion $Ag(NH_3)_2$ die gleiche Beweglichkeit wie Ag' (55) hat. Ag_2O erniedrigt den Gefrierpunkt von NH_3-Lsgg. kaum u. das wird auch geschehen, wenn an Stelle von $2NH_3$ 1 Ion $Ag(NH_3)_2$ und OH' getreten ist. An Konzentrationselementen nach dem Schema: Silberelektrode | ammoniakalische Lsg. von Ag_2O | verd. $AgNO_3$-Lsg. | Silberelektrode wurden die Spannungen gemessen. Aus den dabei gefundenen Werten u. Zahlen, die Bodländer an den zugehörigen Chloriden bestimmt hat, finden sich als Mittel für $k = 6{,}4 \cdot 10^{-8}$, resp. $6{,}3 \cdot 10^{-8}$, in guter Übereinstimmung mit der Konstanten, die an Löslichkeitswerten von Noyes u. Kohn für Ag_2O zu $7 \cdot 10^{-8}$ berechnet werden kann. Für eine analoge Base mit Methylamin ergibt sich die Zus. zu $Ag(CH_3NH_2)_2 \cdot OH'$. Ihre Beständigkeit ist etwa fünfmal geringer als die der vorigen ($k = 2{,}2 \cdot 10^{-7}$). Silber ist aber auch im stande, mit der schwachen Blausäure, die sehr starke *Silbercyanwasserstoffsäure* zu bilden, welche in die Ionen $Ag(CN)_2 + H$ gespalten ist. Diese läfst sich in fester Form durch Auflösen von Silbercyanid in Blausäure und Eindunsten der Lsg. auf dem Wasserbade gewinnen. Sie bildet nadelförmige, parallel mit der Längsrichtung auslöschende Kristalle. $K_{18} = 0{,}00162$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1854—60. 20/6. [2/6.] Stockholms Högskola. Phys. Inst.) Meusser.

N. Averkieff, *Über die Fällung kristallinischen Goldes durch Formaldehyd.* Keines der bisher gebrauchten Reduktionsmittel scheidet das Gold kristallinisch ab, auch nicht trotz Roses Angabe die Oxalsäure. Mit Formaldehyd tritt diese Abscheidung teilweise in der Kälte und vollständig aus stark saurer Lsg. in der Wärme ein. Bei zu geringem Goldgehalt (0,01 im Liter) und beim Erhitzen auf dem Drahtnetze kommt der Formaldehyd nicht zur Wirkung. Entfärbung der Lsg. deutet das Ende der Rk. an. Durch alkal. Lsg. kann man sich ebenfalls von der vollständigen Ausfällung überzeugen, indem durch sie bei Ggw. von gel. Au blauviolette Färbung hervorgerufen wird. Die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. liegt bei 0,005 g Au im Liter. Diese Methode ist auch bei Anwesenheit von Eisenoxyd- u. -oxydulsalzen, Cu, Sb, Hg, Zn, Pb, Mn, Sn, As u. Metallen der I. u. II. Gruppe anwendbar, vorausgesetzt, dafs die Lsg. stark sauer ist. Metallisches Platin kann in gleicher Weise abgeschieden werden, doch kommt die Fällung viel langsamer zu stande. Goldbromidlsgg. haben eine etwas höher liegende Empfindlichkeitsgrenze. Die gefällten Goldkristalle sind Kombinationen von Kuben u. Oktaedern, rhombischen Dodekaedern, Trapezoedern und 48-Flächnern, ihre Gröfse ist im allgemeinen 0,2—0,3 mm, ihre D. = 19,43095. (Z. anorg. Ch. **35**. 329—35. 20/6. [20/3.] Ekaterinoslaw. Anal. Lab. d. höheren Bergschule.) Meusser.

Organische Chemie.

C. Harries, *Über Oxydationen mittels Ozon.* Während in der Technik schon seit längerer Zeit Ozon in gröfserem Mafsstabe als Oxydationsmittel verwendet wird, z. B. zur Darst. l. Stärke und zur Gewinnung von Vanillin aus Isoeugenol, hat man sich dieses Mittels für wissenschaftliche Zwecke bisher nur selten bedient. — Der Hauptgrund hierfür liegt wohl darin, dafs die in den Laboratorien vorhandenen Siemensschen und Berthelotschen Röhren zur Darst. gröfserer Mengen Ozon nicht ausreichen. — Der Vf. benutzte bei den folgenden Verss. einen gröfseren, von Siemens & Halske zu beziehenden App., in welchem der Sauerstoff

mit Strömen von 5000—6000 Volt Spannung ozonisiert werden konnte. Das so gewonnene Gasgemisch erwies sich als vortreffliches Mittel zur *Darst. von Aldehyden aus ungesättigten Verbb.* — Leitet man stark ozonisierten Sauerstoff in sehr gut gekühltes *Mesityloxyd*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3$, ein, so bildet sich ein dickes, stechend riechendes, gelbes Öl, das sich beim Herausnehmen aus der Kältemischung unter knatterndem Geräusch von selbst erhitzt und dann unter Feuererscheinung heftig explodiert. Zweifellos dürfte hier das *Peroxyd*, $(CH_3)_2C<_{O\cdot O}>CH\cdot CO\cdot CH_3$, vorliegen. — Ganz glatt und gefahrlos vollzieht sich die Oxydation des Mesityloxyds dagegen bei Ggw. von W., und zwar unter B. von *Aceton*, $(CH_3)_2CO$, und *Methylglyoxal*, $CH_3\cdot CO\cdot CHO$. — Analog gibt *Methylheptenon*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, Aceton und *Lävulinaldehyd* (*Pentanonal*), $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. — Dieser vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 37; C. **98**. I. 448) früher durch Aufspaltung des Sylvans (*α*-Methylfurfurans) aus dem Buchenteer gewonnene Ketonaldehyd läfst sich mittels ozonisierten Sauerstoffs ganz glatt auch aus *Allylaceton*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, darstellen. Das aus ihm durch Kondensation mit Phenylhydrazin + verd. SS. erhältliche *Methylphenyldihydropyridazin*, $CH_2<_{CH=N}^{CH=C(CH_3)}>N\cdot C_6H_5$, schm., entgegen der früheren Angabe, bei 196—197° ohne Zers. — Analog diesen Ergebnissen hätte das *Citral* falls die TIEMANNsche Formel $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CHO$ bezüglich der Stellung der Doppelbindungen richtig ist, bei der Oxydation mit Ozon ebenfalls Pentanonal liefern sollen; in Wirklichkeit entstand jedoch dieser Aldehyd hierbei nur in sehr geringer Menge, während ein sehr zersetzlicher Dialdehyd oder Ketoaldehyd Hauptprod. der Rk. war. — Auch ungesättigte Aldehyde und Acetale werden von Ozon leicht angegriffen. 3 g *Acroleïnacetal*, $CH_2:CH\cdot CH(OC_2H_5)_2$, wurden in $1^1/_2$ Stde. zum *Glyoxalsemiacetal*, $CHO\cdot CH(OC_2H_5)_2$, oxydiert; stechend süfslich riechendes Liquidum; Kp_{760}. 80—90° unter Zers. (anscheinend Zerfall in A. und Glyoxal); gibt mit Phenylhydrazinacetat ein öliges Hydrazon, das beim Erwärmen zu den goldgelben Nadeln des *Glyoxalphenylosazons*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, erstarrt. — Von ungesättigten SS. wurden bisher *Ölsäure*, *Zimmtsäure*, *Maleïnsäure* und der *Fumarsäuredimethylester* mit Ozon oxydiert. Die Resultate sind bei ersterer S. noch nicht völlig klar, während die Zimtsäure langsam in *Benzaldehyd* und *Glyoxylsäure*, $CHO\cdot COOH$, überging. — Zur Darst. letzterer S. dürfte die ll. Maleïnsäure empfehlenswerter sein. — Als 2 g Fumarsäuereester, in 20 ccm W. suspendiert, ca. 2 Stunden mit Ozon behandelt wurden, blieben noch 1,4 g Ester unverändert, während aus dem Filtrat durch Phenylhydrazinacetat 1 g *Glyoxylsäuremethylesterphenylhydrazon*, $CH_3OOC\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, gefällt werden konnte. Goldgelbe Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 139°. — Auch AA. werden von Ozon oxydiert. *Methylalkohol* in 50%ig. Lsg. lieferte *Formaldehyd*; *Glycerin* ergab eine Lsg., aus welcher Phenylhydrazinacetat das bekannte Osazon $CH_2(OH)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, des *Glycerinaldehyds*, $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$, bezw. *Dioxyacetons*, $CO(CH_2\cdot OH)_2$, fällte. — *Stilben*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, wurde bei Ggw. von W. langsam, aber glatt zu *Benzaldehyd* aufgespalten. — Die Oxydation mit Ozon, welche die leichtere Gewinnung einer Reihe bisher schwer zugänglicher Dialdehyde, Ketoaldehyde und Aldehydosäuren ermöglichen dürfte, ist stets mit Vorsicht auszuführen, da manche Verbb. hierbei höchst explosive Peroxyde als Zwischenprodd. entstehen lassen. Merkwürdig ist, dafs diese Oxydationen immer bei der B. von Aldehyden stehen bleiben: in keinem Fall konnten die entsprechenden SS. auch nur in Spuren isoliert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1933—36. 10/6. [8/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

E. Groschuff, *Neutrale und saure Alkaliformiate. Studien über die Löslichkeit*

der Salze. XI. Übersaure Salze, d. h. solche, die mehr S. enthalten, als die gewöhnliche Vorstellung erlaubt, scheinen nur mit Alkali- und Erdalkalimetallen vorzukommen. Das *neutrale Kaliumformiat* gibt keine Lsg., deren Dampfdruck bei der Sättigungstemperatur eine Atmosphäre erreicht, sein F. ist 157° und 76,8 g HCO_2K sind in 100 g einer bei 18° gesättigten Lsg. enthalten. Das *saure Kaliumformiat*, $HCO_2K \cdot HCO_2H$, wird aus der Lsg. des neutralen in Ameisensäure bei Luftabschluſs erhalten; es ist äuſserst hygroskopisch und wandelt sich bei 95° nach folgender Gleichung um:

$$x[HCO_2K \cdot HCO_2H] \rightleftharpoons y[HCO_2K] + [xHCO_2H + (x-y)HCO_2K = (\text{Lsg.})].$$

Bei ca. 120° tritt unter Zers. vollständige Verflüssigung ein. 100 g der bei 25° gesättigten wss. Lsg. enthalten 69,8 g $HCO_2K \cdot HCO_2H$, 100 g der bei 19,5° gesättigten Lsg. in Ameisensäure 38,2 g HCO_2K. Das *neutrale Natriumformiat* schm. bei 253° (nicht bei 200°) und scheidet sich aus wss. Lsgg. bei 0°, nicht, wie COLSON angibt, als Tetra-, sondern als Trihydrat in Nadeln aus. Bei 17° tritt das Dihydrat als stabile Form auf, wird aber schon bei 25° durch die W.-freie Modifikation abgelöst. In 100 g der bei 18° gesättigten wss. Lsg. wurden 44,92, resp. 44,73 g HCO_2Na für Tri-, resp. Dihydrat als Bodenkörper gefunden. *Saures Natriumformiat*, $CHO_2Na \cdot HCO_2H$, entsteht aus äquivalenten Mengen der Komponenten in der Kälte, bildet zerfliefsliche Nadeln und wandelt sich bei 66° in neutrales Formiat u. dessen Lsg. in Ameisensäure um. 100 g der ameisensauren Lösung enthalten nach der Sättigung bei 25,5° 29,62 g HCO_2Na. Vom *neutralen Lithiumformiat* ist das Monohydrat, $HCO_2Li \cdot H_2O$, schon von RAMMELSBERG erhalten worden; nach des Vf.s thermometrischen Unterss. geht es bei 94° in die wasserfreie Form über, welche nicht ohne Zers. zum Schmelzen gebracht werden kann. 27,85 g HCO_2Li wurden in 100 g der wss. Lsg. bei 18° gefunden. Ein saures Salz konnte nicht kristallinisch abgeschieden werden. In 100 g der ameisensauren Lsg. fanden sich bei 18° 25,9 g HCO_2Li.

Vergleichende Bemerkungen. Nach den Tabellen des Originals, welche die Löslichkeit in Gewichtsprozenten enthalten, ordnet sich sich diese eindeutig in die Reihenfolge Li, Na, K. Die Kurventafeln, welche nach der „rationelleren, graphischen Darst." in Molekularprozenten gezeichnet sind, zeigen diese Regelmäfsigkeit weniger deutlich. Auffallend ist die groſse Löslichkeit des Kaliumsalzes, die, sonst meist kleiner als die der entsprechenden Na-Verbb., der ABEGG-BODLÄNDERschen Theorie hier sich unterordnet (Z. anorg. Ch. **20**. 462; C. **99**. II. 84; Z. physik. Ch. **27**. 69; C. **98**. II. 848). Die festen, sauren Formiate sind geradeso wie die Hydrate als Verbb. von Salz mit W., als Anlagerungsprodd. von Salz an S. aufzufassen. Dafür sprechen die analogen Umwandlungen und der Wechsel der Stabilität mit Temperaturänderung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1783—95. 20/6. [18/5.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) MEUSSER.

W. H. Perkin jun. und **Alice E. Smith**, *Die Synthese der α,α,γ-Trimethylglutarsäure, der cis- und trans-Modifikation der β-Oxy-α,α,γ-trimethylglutarsäure und der α,α,γ-Trimethylglutakonsäure.* (Vgl. J. Chem. Soc. London **83**. 8; C. **1903**. I. 76. 442.) Ein Gemisch von *Dimethylmalonsäureäthylester* und Äthylacetat wird durch Na leicht angegriffen und liefert die Na-Verb. des *α,α-Dimethylacetondicarbonsäureäthylesters*, $H_5C_2O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO_2C_2H_5$; behandelt man diese mit CH_3J, so resultiert *α,α,γ-Trimethylacetondicarbonsäureäthylester*, $H_5C_2O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, fast farbloses Öl vom Kp_{100}. 195—197°, das in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine violette Färbung liefert. Durch Na-Amalgam wird letztgenannter Ester reduziert zu einem Gemisch der cis- und trans-Modifikation der *β-Oxy-α,α,γ-trimethylglutarsäure*, $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHOH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Die trans-S. schm. bei

155° und destilliert bei raschem Erhitzen unter vermindertem Druck mit nur sehr geringer Zers.; die cis-S. schm. bei 115° und gibt bei der Dest. eine kristallinische Substanz von der Zus. $C_8H_{10}O_3$, welche bei 88° schm. und vermutlich das *Anhydrid der cis-α,α,γ-Trimethylglutakonsäure*, $\overline{O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO}$, darstellt.

Sowohl die cis-, wie auch die trans-Modifikation der Oxysäure werden bei der Behandlung mit PCl_5 und Diäthylanilin oder beim Digerieren mit rauchender HJ in *trans-α,α,γ-Trimethylglutakonsäure*, F. 150°, verwandelt; diese S. verflüchtigt sich, wenn man sie in kleinen Mengen erhitzt, bis zu einem bestimmten Punkte ohne Zers. und wird durch Einw. eines grofsen Überschusses von A. und Na in *α,α,γ-Trimethylglutarsäure*, $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, F. 98°, übergeführt. Unterwirft man die trans-α,α,γ-Trimethylglutakonsäure der Einw. von trocknem Brom-dampf, so geht sie in *β,γ-Dibrom-α,α,γ-trimethylglutarsäure* über, Kristalle aus Ameisensäure, F. 205—207°. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 163. 12/6. [4/6.*].)

HENLE.

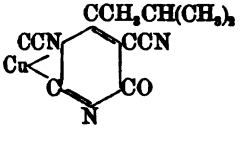
Arthur Rosenheim, Willy Loewenstamm und **Ludwig Singer**, *Über Verbindungen des Acetessigesters und Acetylacetons mit Metallchloriden.* (III. Mitteilung über Molekularverbb. anorganischer Halogenide; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3377; **35**. 1115; C. **1901**. II. 1207; **1902**. I. 923.) Die Vff. haben eine Reihe organischer Verbb. mit den Chloriden und Bromiden des Wo, Mo, Si, Ti, Sn, Th, B, Fe und Pt in Rk. gebracht; mit Rücksicht auf die Publikationen von DILTHEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 923. 1595; C. **1903**. I. 1024; II. 30) berichten sie im folgenden vorläufig über die Derivate des *Acetylacetons* und *Acetessigesters*. — Als sie zur sd. äther. Lsg. von 1 Mol.-Gew. *Siliciumtetrachlorid* eine äther. Lsg. von 3 Mol.-Gew. Acetylaceton hinzutropften und bis zum Aufhören der HCl-Entw. kochten, schied sich die schon von DILTHEY dargestellte *Verb.* $[(CH_3CO)_2CH]_3SiCl$, HCl, als weifses, kristallin. Pulver ab. — Acetessigester ergab nach dem gleichen Verf. quantitativ die *Verb.* $[(CH_3CO)(C_2H_5O_2C)CH]_3SiCl$, HCl; zu Drusen vereinigte Prismen; F. 96—98° unter Zers.; l. in Chlf.; wird von k. W. in Acetessigester und kolloidale Kieselsäure gespalten. — Ganz ähnliche Körper wurden mit *Siliciumtetrabromid* gewonnen. — *Titantetrachlorid* gibt mit Ä. eine gut kristallisierende, aber unbeständige Molekularverb., die sich mit Acetylaceton in eine sich als ziegelrotes Kristallpulver abscheidende *Verb.* $(CH_3CO)_2CH \cdot TiCl_3 + (C_2H_5)_2O$, umwandelt. Kocht man die Ä.-Suspension einige Zeit, so erhält man dieselbe Substanz aus der purpurroten Lsg. in tiefroten, in den meisten Solvenzien ll. Prismen, die sich schon bei gelindem Erwärmen zers. Verdampft man die Lsgg. derselben in Chlf., A. etc., so gewinnt man einen gelben, kristallin., hygroskopischen Körper, der noch nicht näher untersucht ist. — Acetessigester liefert mit $TiCl_4$ die *Verb.* $(CH_3CO)(C_2H_5O_2C)C : TiCl_3 + (C_2H_5)_2O$ als tiefroten, kristallin. Nd. (u. Mkr. bei durchfallendem Licht gelbe Rhomboeder), der mit tiefroter Farbe in sd. Ä. l. ist und beim Umkristallisieren aus anderen Solvenzien sich in einen gelben, hygroskopischen Körper verwandelt. — Die nicht ganz konstanten Analysenzahlen der beiden Titanderivate lassen die Möglichkeit zu, dafs hier Doppelverbb. von salzsaurem Titanacetylaceton, bezw. Titanacetessigester mit der beständigen $TiCl_4$-Ä.-Verb. vorliegen. — Versucht man, den Ä. durch andere Solvenzien zu ersetzen, so entstehen aufserordentlich zers. Körper; so bildet sich z. B. aus Acetylaceton und $TiCl_4$ in Chlf. eine *Verb.* $C_5H_8O_2 \cdot TiCl_4$ (?) als gelber, kristallin. Nd., der an der Luft unter HCl-Entw. augenblicklich zerfliefst u. sich mit Ä. in den oben erwähnten roten Körper umwandelt. — Auch mit *Zinntetrachlorid* verläuft die Rk. stufenweise, und die primär sich bildenden Molekularverbb. gehen beim Erwärmen in beständige Derivate über. — Die *Verb.* $(C_5H_7O_2)_2SnCl_2$ hat schon DILTHEY beschrieben. — *Verb.* $C_5H_{10}O_2 \cdot SnCl_4$. Täfelchen aus Acetessigester und $SnCl_4$ in eisgekühltem Ä. — In sd. Chlf. erhält

man dagegen unregelmäfsig begrenzte Täfelchen einer *Verb.* $2C_6H_{10}O_3 \cdot 3H_2SnCl_6$. — Das *Antimonpentachlorid* liefert mit Acetylaceton in Ä. mkr., sehr zers. Tafeln, während in CCl_4 die etwas beständigere *Verb.* $C_5H_8O_2 \cdot SbCl_5$ in hellgelben, an der Luft leicht HCl verlierenden Tafeln gewonnen wird. — Die analoge *Verb.* $C_{10}H_{10}O_2 \cdot SbCl_5$ aus *Benzoylaceton* (gelbe Nadeln) ist luftbeständig. — *Verb.* $(CH_3CO)_2CH \cdot SbCl_4$, aus Acetylaceton (2 Mol.) und PCl_5 (1 Mol.) in sd. Chlf.; glänzend gelbe, prismatische Nadeln aus Bzl. + 2 Tln. Lg.; F. 127°; l. in Bzl., Chlf., unl. in W.; luftbeständig. — Acetessigester ergibt mit $SbCl_5$ in eisgekühltem Ä. in heftiger Rk. die *Verb.* $C_6H_{10}O_3 \cdot HSbCl_6$ als mikrokristallin., sehr zers. Nd.; aus Chlf. werden dagegen gelbe, durchsichtige, prismatische Kristalle einer an der Luft schnell HCl verlierenden *Verb.* $C_6H_{10}O_3 \cdot SbCl_5 \cdot 2HSbCl_6$ gewonnen (die Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1129 für den gleichen Körper aufgestellte Formel ist unrichtig). — Reines *Platinchlorid*, durch Erhitzen von H_2PtCl_6 im Chlorstrom dargestellt, l. sich in w. Acetylaceton mit tiefroter Farbe; innerhalb einiger Tage scheidet die Lsg. die *Verb.* $(C_5H_7O_2)_2PtCl_2$, HCl, in purpurroten, luftbeständigen Nadeln ab. Ä. fällt die gleiche Substanz als unl., mikrokristallin., tiefbraunes Pulver; ob sie mit den von WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2584; C. **1901**. II. 917) beschriebenen Acetylacetonderivaten des zweiwertigen Platins in Zusammenhang steht, bleibt noch zu ermitteln. — Eine äther. Lsg. von *Bortrichlorid* verhält sich gegen Acetylaceton und Acetessigester genau wie $SiCl_4$; mit ersterem liefert sie eine mikrokristallin. Substanz, mit letzteren zu Drusen vereinigte, weifsgelbe Prismen. Dem Acetessigesterderivat scheint die Formel $(C_6H_9O_3)_3B \cdot 2HCl$ oder $(C_6H_9O_3)_2(C_6H_8O_3)B_2Cl_2$ zuzukommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1833—39. 20/6. [27/5.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.) STELZNER.

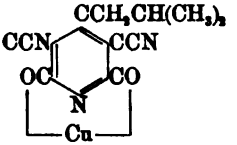
Icilio Guareschi, *Kondensation der Aldehyde mit Cyanessigsäureester, zweite Mitteilung.* (Vergl. Atti della R. Accad. Torino **37**; C. **1902**. II. 699 und LIEBIGS Ann. **325**. 205; C. **1903**. I. 439.) 1. Isobutylaldehyd und Cyanessigester Die Rk. zwischen 19 g Aldehyd, Kp. 62—65°, 45 ccm Ester und 60 ccm wss. NH_3 D. 0,900, lieferte neben dem NH_4-Salz des entsprechenden, bereits (Atti della R. Accad. Torino **34**) beschriebenen *Glutakonimids*, $C_{10}H_8(NH_4)N_3O_2$, das zur Darst. der *β-Isopropylcyanvinylessigsäure*, $(CH_3)_2CHCH(CN)CH_2COOH$, dienen soll, das *Isobutylcyanacetamid*, $(CH_3)_2CHCH_2CH(CN)CONH_2$, aus w. W. breite Platten, F. 104 bis 104,5°, Kp_{745}. 275—280°, l. in A., Ä. und Chlf. HENRY gibt den F. dieses Amids zu 93° (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **18**. 684) und überhaupt die FF. auch der anderen Cyanamide zu niedrig an, da nach Vf. *Cyanacetamid* bei 123—124° (HENRY: 118°), *Methylcyanacetamid*, $CH_3CH(CN)CONH_2$, bei 105° (bestimmt von **Beccari**, HENRY: 81°) und *Propylcyanacetamid*, $CH_3CH_2CH_2CH(CN)CONH_2$ (s. u.) bei 124—124,5° (HENRY: 118°) schm. — 2. Propylaldehyd u. Cyanessigester. Aus 6 g Aldehyd, 22,5 ccm Ester und 30 ccm NH_3, D. 0,900, gewann Vf. in der früher beschriebenen Weise das *Propylcyanacetamid*, $C_6H_{10}ON_2$, aus Ä. breite, glänzende Prismen, F. 124—124,5, entgegen HENRY (l. c.) l. in Ä. u. Chlf. — 3. Isovaleraldehyd und Cyanessigester. Bei der Rk. von 17,2 g Aldehyd, 45 ccm Ester und 6 ccm NH_3, D. 0,9, oder auch bei Einw. von 1 Mol. Isovaleraldehyd auf 2 Mol. Cyanacetamid und 2 Mol. NH_3 entsteht a) das NH_4-Salz des *Isobutyldicyanglutakonimids* (*γ-Isobutyl-β,β'-dicyandioxypyridins*), $C_{11}H_{10}(NH_4)O_2N_3$, aus W. oder A. farblose, lange, glänzende Nadeln, fast unl. in Ä., wl. in W. K-Salz, noch weniger l. in W. *Coniinsalz*, wl. in W. Ni-Salz, hellgrüne Kristalle. Ag-Salz, $C_{11}H_8N_3AgO_2 + H_2O$, aus W. Prismen. Cu-Salz, $C_{11}H_8CuO_2N_3$ (Formel I. oder II.), grüne Kristalle, swl. in W. Cuproammoniumsalz, blaue, prismatische Nadeln, wl. in W. Gut kristallisiert sind auch die Ca-, Ba-, Mg-, Cinchonin- und Chininsalze. Co-Salz, $(C_{11}H_{10}O_2N_3)_2Co + 7H_2O$, aus der Lsg. des NH_4-Salzes mittels 5%iger

Kobaltnitratlsg., bildet lange Nadeln, die bei 135° 6 Mol. H_2O verlieren und dann an der Luft wieder 4 Mol. zu dem Salz $(C_{11}H_{10}O_2N_2)_2Co + 5H_2O$ absorbieren. — b) *Isoamylcyanacetamid*, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(CN)CONH_2$, aus verd. A. lange, farblose, glänzende Nadeln, F. 142,5°, in dünnen Blättchen sublimierend, wl. in W. mit neutraler Rk., sll. in Pyridin. — 4. Önanthol und Cyanessigester. Die Kondensation von *Önanthol*, Kp. 152—154° (11,4 g) mit 22,6 ccm Ester u. 30 ccm NH_3, D. 0,900, führte zu a) dem NH_4-Salz des *Hexyldicyanglutakonimids*, $C_{13}H_{14}(NH_4)O_2N_3$ (Formel III.), aus W. glänzende Nadeln, l. in A., sll. in Pyridin. Die wss. Lsg.

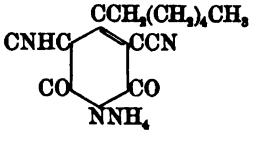
I.



II.



III.



gibt mit vielen Metall- und Alkaloidsalzen Ndd., bildet ein Cuproammoniumsalz, fällt ferner verd. KCl- u. $BaCl_2$-Lsgg., liefert mit Nikotinchlorhydrat noch in Verdünnungen 1 : 6000 ein charakteristisches *Nikotinsalz*, F. gegen 260° unter Zers., mit Coniinbromhydrat dagegen einen nur langsam kristallisierenden öligen Nd. — b) *n-Heptylcyanacetamid*, $CH_3(CH_2)_5CH_2CH(CN)CONH_2$. Aus A. (und auch aus sd. W.) glänzende Plättchen, F. 137,5°, unzers. sublimierbar. (Estr. aus Atti della R. Accad. Torino **38**. 13 SS. [22/2.*]; Sep. vom Vf.) ROTH.

T. M. Lowry, *Mutarotation der Glukose, wie sie durch Säuren, Basen und Salze beeinflufst wird.* Sowohl SS. wie Basen wirken beschleunigend auf die Mutarotation der Glukose ein, dagegen übt KCl keinen Einfluſs aus. Wenn die Mutarotation durch die Ggw. geringer Mengen basischer oder gröſserer Mengen saurer Verunreinigungen bedingt wäre, so müſste durch Neutralisation der Base oder S. mit HCl, bezw. KOH eine Verzögerung hervorgerufen werden. Sorgfältig ausgeführte quantitative Verss. zeigten, daſs eine solche Verzögerung nicht eintritt; man muſs also schlieſsen, daſs, wenngleich die Mutarotation durch SS. wie auch durch Basen beschleunigt wird, ihr Auftreten dennoch von der Ggw. dieser Verunreinigungen unabhängig ist. Vermutlich genügt Wasser allein, um die Umwandlung hervorzurufen, wenn hinreichende Mengen von Verunreinigungen zugegen sind, um es leitfähig zu machen. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 156. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

P. Pfeiffer, *Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Chromchloridhydrat.* Die von SELL entdeckten Hexaharnstoffchromsalze sind nach WERNER u. KALKMANN (LIEBIGs Ann. **322**. 296; C. **1902**. II. 426) als Hexaquo-, resp. Hexaminchromsalze aufzufassen, in welchen die 6 H_2O-, bezw. NH_3-Moleküle durch Harnstoff ersetzt sind, wobei wahrscheinlich die Bindung an das Chromatom durch den Sauerstoff des Carbamids vermittelt wird. — Das *Hexaharnstoffchromchlorid*, $[Cr(OCN_2H_4)_6]Cl_3 + 3H_2O$, läfst sich am einfachsten darstellen durch Eindampfen einer wss. Lsg. von 5 g Chromchloridhydrat und 6,75 g Harnstoff, Verreiben des Rückstandes mit W. und Erwärmen des dicken, grünen Breies bis zur Lsg. Aus dem Filtrat kristallisieren dann (5 g) centimeterlange, bläulichgraue, durchsichtige Nadeln des Chlorids aus, während die Mutterlauge noch 1 g des gleichen Chlorids enthält. — Diese Bildungsweise, welche einen direkten Übergang des Hexaquochromions, $[Cr(OH_2)_6]^{+++}$, in das Hexaharnstoffchromion, $[Cr(OCN_2H_4)_6]^{+++}$ bedeutet, ist auch deshalb von Interesse, weil es nicht gelingt, in gleicher Weise sämtliche OH_2-Moleküle durch Amine zu ersetzen, und weil dieser Prozeſs nach WERNER und KALKMANN reversibel ist. — Verss., mit *Methylharnstoff* u. *Biuret*

komplexe Chromsalze darzustellen, verliefen resultatlos; dampft man aber 2,5 g grünes Chromchloridhydrat mit 2,8 g *Thioharnstoff* in wss. Lsg. ein, extrahiert den Rückstand mit wenig W. und dann mit 50%ig. A., so hinterbleiben 0,9 g *Trithioharnstoffchromchlorid*, $[Cr(SCN_2H_4)_3Cl_3]$, in braunschwarzen, kompakten, in organischen Solvenzien unl. Kristallen, die sich beim Erhitzen auf 120°, sowie bei der Einw. von W. zers. — Dieses Derivat scheint zur Klasse der nicht ionisierbaren Verbb. $[Cr(A_3)X_3]$ zu gehören, zu welchen man auch $CrCl_3 + 3C_5H_5N$ u. $CrCl_3 + 3C_2H_5 \cdot OH$ rechnen muſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1926—29. 20/6. [10/6.] Zürich. Univ.-Lab.) STELZNER.

Emil Petersen, *Über Vanadinocyankalium, $K_4VCy_6 \cdot 3H_2O$.* Dieses Analogon der bekannten Fe-, Cr-, Mn u. Co-Verbb. erhält man leicht durch Reduzieren von Vanadintrihydroxyd mit K-Amalgam, Zufügen von KCN u. Fällen mit A. Braungelbe, prismatische, anscheinend tetragonale Kristalle; in W. mit brauner Farbe ll., in A. wl.; oxydiert sich sehr rasch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1911. 20/6. [8/6.] Kopenhagen. Univ.-Lab.) STELZNER.

Romain Zaloziecki, *Über die Nitrierung der niedrig siedenden Fraktionen des galizischen Erdöls.* In Fortsetzung früherer, gemeinsam mit FRASCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 386; C. **1902**. I. 564) ausgeführter Arbeiten hat der Vf. die festen Nitroprodd. aus den zwischen 40 und 101° übergehenden Fraktionen eines Erdöls von Kryg untersucht. Dieselben wurden in drei Gruppen geteilt: die erste Gruppe umfaſst die Nitroprodd. der Fraktionen 40—65°, die zweite diejenigen der Fraktionen 65—85° und die dritte die der Fraktionen 85—101°. In der ersten Gruppe wurden *m-Dinitrobenzol*, F. 91°, *Trinitroisohexan*, F. 85°, und ein Dinitrotoluol nachgewiesen; aus der zweiten Gruppe wurden *2,4-Dinitrotoluol*, F. 71°, m-Dinitrobenzol und eine bei 66—67° schm. Dinitroverb. isoliert; aus der dritten Gruppe wurden abgeschieden 2,4-Dinitrotoluol, *2,5-Dinitrotoluol*, F. 48°, und ein bei 39—40° schm. *Dinitroxylol*. Aus der bei 29,5—31,5° sd. Fraktion wurden ferner geringe Mengen *1,2-o-Dinitroxylol*, F. 69,5°, isoliert. — Die Auffindung aromatischer Dinitroverbb. in weit niedriger sd. Erdölfraktionen, als man nach den Kpp. der entsprechenden KW-stoffe erwarten sollte, läſst vermuten, daſs sich die aromatischen Nitrokörper teilweise erst durch Wirkung der Nitriersäure, möglicherweise aus KW-stoffen vom Naphtentypus, bilden. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1903**. 228—29. 7/5. [6/4.*].) HENLE.

K. J. P. Orton, *Isomerisation bei Benzolderivaten. Die Bedingungen, welche den Austausch zwischen Halogen und Hydroxyl bei Diazoniumhydroxyden beeinflussen.* Das vermeintliche *s-Tribromphenylnitrosamin*, welches HANTZSCH u. POHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2964; C. **1902**. II. 1102) aus s-Tribromdiazoniumacetat darstellten unter Bedingungen, die nach früheren Unterss. des Vf.'s (Proc. Royal Soc. London **71**. 153; C. **1903**. I. 394) den Ersatz des zur Diazogruppe orthoständigen Br-Atoms durch OH begünstigen, ist in Wirklichkeit ein Gemisch aus *3,5-Dibrom-o-chinondiazid* (*3,5-Dibrom-o-diazophenol*) und einem amorphen Kondensationsprod., vermutlich einem Oxyazoderivat, gleichgültig ob man den Körper aus dem Diazoniumsalz oder aus dem entsprechenden Alkalidiazooxyd (Diazotat) bereitet. Das Chlorhydrat ferner, welches HANTZSCH und POHL durch Einleiten von HCl in eine äth. Lsg. der ursprünglichen, gelben Substanz gewannen, und welches sie für das Chlorhydrat des Nitrosamins hielten, ist in Wahrheit das Chlorhydrat des Chinondiazids, das leicht aus demselben durch Hydrolyse mit W. dargestellt werden kann.

Es wurde die Umwandlung der Diazoniumacetate aus 2,4,6-Tribrom-3-nitranilin, 2,3,4.6-Tetrabromanilin, 3,5-Dibrom-p-toluidin, 2,6-Dibromanilin, 2,4-Dichloranilin u.

2,4-Dibrom-5-nitranilin untersucht. Wenn eine Nitrogruppe sich in Metastellung zur Diazogruppe befindet, so findet der Ersatz des o- oder p-Bromatoms durch OH sehr leicht statt; die Diazoverb. gleicht in dieser Hinsicht den Naphtalinderivaten (Proceedings Chem. Soc. **18**. 252; C. **1903**. I. 401). Bemerkenswert ist, dafs 3,5-Dibrom-p-toluoldiazoniumacetat kein Br verliert. — 2,6-Dibrombenzoldiazoniumacetat erleidet diese Umwandlung langsam, aber in einer Lsg. von 2,4-Dichlorbenzoldiazoniumacetat sind selbst nach mehreren Tagen Cl-Ionen kaum nachzuweisen. Dagegen wird Br rasch verdrängt, wenn, wie in den 2,4-Dibrom-5-nitrobenzoldiazoverbb., eine Nitrogruppe zur Diazogruppe in Metastellung steht. — Der Austausch findet nicht nur bei Diazoniumacetaten u. -dicarbonaten, sondern in gleicher Weise auch bei den Salzen anderer schwacher SS. statt, wie z. B. den Cyaniden und Nitriten; doch treten bei diesen Salzen gleichzeitig Nebenrkk. auf, z. B. wird auch 2,4,6-Tribrom-1-nitrobenzol aus dem entsprechenden Nitrit gebildet. — Wenn das Diazoniumsalz als Sulfat zugegen ist, so geht die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur aufserordentlich langsam vor sich, bei 80° dagegen wird innerhalb von 4 Stunden fast so viel Br, wie einem Atom entspricht, eliminiert, eine Tatsache, welche keinen Zweifel daran läfst, dafs es unmöglich ist, s-Tribromphenol durch Erhitzen wss. Lsgg. von s-Tribrombenzoldiazoniumsalzen zu gewinnen.

Die folgenden Substanzen wurden dargestellt: *2,4,6-Tribrombenzolazo-β-naphtol*, F. 173—174°; *3,5-Dibromphenol-2-azo-β-naphtol*, kupferfarbige Platten, F. 214—215°; *3,5-Dibrom-2-nitro-p-chinondiazid (3,5-Dibrom-2-nitro-p-diazophenol)* (aus 2,4,6-Tribrom-3-nitranilin), gelbe Platten, Zersetzungspunkt 196°; *Tribromchinondiazid (Tribromdiazophenol)* (aus 2,3,4,6-Tetrabromanilin), orangefarbige Kristalle, F. 124° unter Zers.; *3-Brom-o-chinondiazid (3-Brom-o-diazophenol)* (aus 2,6-Dibromanilin), orangefarbige Nadeln, F. 103° unter Zers.; *2,4-Dichlorbenzolazo-β-naphtol*, scharlachrote Prismen, F. 190°, *Chlorphenolazo-β-naphtol*, Nadeln, F. 265°; *3,5-Dibrom-p-toluolazo-β-naphtol*, scharlachrote Prismen, F. 141°. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 161—62. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

S. F. Acree, *Über Natriumphenyl und die Einwirkung von Natrium auf Ketone.* NEF (LIEBIGS Ann. **308**. 281; C. **99**. II. 935) nimmt an, dafs bei allen Rkk., bei denen Brombenzol und Natrium zur Anwendung gelangen, zunächst nach der Gleichung: $C_6H_5Br + Na_2 = C_6H_5Na + NaBr$ Natriumphenyl als Zwischenprod. entstehe, das dann weiter auf die entsprechenden Verbb. (FITTIG: Alkylhaloide, FREY: Ketone, KEKULÉ: CO_2, WURTZ: Chlorkohlensäureester) einwirke. Dem Vf. ist es gelungen, Natriumphenyl durch Einw. von Na auf Quecksilberdiphenyl darzustellen, u. er hat gefunden, dafs, der Ansicht NEFs entsprechend, bei Anwendung von Natriumphenyl die gleichen Reaktionsprodd. entstehen, wie bei Anwendung von Brombenzol und Natrium. — Wie NEF (LIEBIGs Ann. **309**. 126; C. **99**. II. 958) gezeigt hat, beruhen die Rkk. der Alkylhaloide mit Alkoholaten, Aminen etc. auf der Dissociation des Alkylhaloids in Alkyliden u. Halogenwasserstoff. Der Halogenwasserstoff wird durch das Alkoholat, Amin etc. neutralisiert, während das Alkyliden den Alkohol, Amin etc. addiert (Alkylation). Zuweilen lagert das Alkyliden sich teilweise in ein Olefin um oder polymerisiert sich zu einem Dialkyliden. Dementsprechend verläuft die Einw. von Natriumphenyl z. B. auf Äthyljodid nach den Gleichungen:

$$\text{I. } 2C_6H_5\text{—Na} + 2C_2H_5J = 2C_6H_5Na + 2CH_2CH \rightleftarrows + 2HJ.$$

$$\text{II. } CH_2CH \rightleftarrows + NaC_6H_5 = CH_2CHNaC_6H_5.$$

$$\text{III. } NaC_6H_5 + HJ \text{ oder } CH_2CHNaC_6H_5 + HJ = C_6H_6 \text{ oder } CH_3CH_2C_6H_5 + NaJ.$$

Darstellung von Natriumphenyl. Quecksilberdiphenyl wird in trocknem

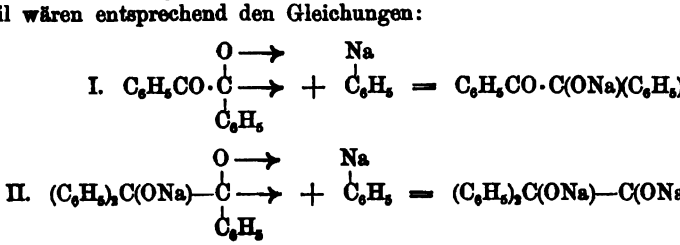
Bzl. oder Lg. gelöst und am Rückflufskühler mit mehr als der molekularen Menge feinen Natriumdrahtes behandelt. In lebhafter Rk. wird entspr. der Gleichung:

$$Hg(C_6H_5)_2 + 2Na_2 = HgNa_2 + 2NaC_6H_5$$

Natriumamalgam gebildet, das sich zu Boden setzt, während *Natriumphenyl* als hellbraunes Pulver in der Lsg. suspendiert bleibt. Dafs Natriumphenyl und nicht Natriumquecksilberphenyl vorliegt, geht unzweideutig aus den Analysenresultaten hervor. Auf Filtrierpapier kurze Zeit der Luft ausgesetzt, entzündet es sich. Von W. wird es rasch zers. Die Verss. mit dem Phenylnatrium wurden in der Weise ausgeführt, dafs die berechnete Menge $Hg(C_6H_5)_2$ in NaC_6H_5 übergeführt, eine Lsg. der betreffenden Substanz in Lg. oder trocknem Ä. zugesetzt und das Reaktionsgemisch mit einem $CaCl_2$-Rohr verschlossen stehen gelassen wurde.

Bei Einw. von Natriumphenyl auf Äthylbromid konnte die B. von Äthylbenzol und geringen Mengen Benzol und Äthylen nachgewiesen werden. Die gleichen Prodd. entstehen bei Anwendung von Jodäthyl. — Aus Natriumphenyl und Isoamyljodid wurden Benzol, Isoamylen und Isoamylenbenzol erhalten. — Natriumphenyl und Benzylchlorid gaben Diphenylmethan und Stilben. — Auf Brombenzol wirkt Natriumphenyl sehr energisch ein, so dafs in einer Kältemischung gekühlt werden mufs. Es entsteht Diphenyl (Kp. 250—260°) und beträchtliche Mengen einer oberhalb 300° siedenden, harzartigen, nicht kristallisierenden Substanz.

Einw. von Natriumphenyl auf Benzophenon. Wie bei der Einw. von Brombenzol und Na auf Benzophenon in trocknem Ä. (FREY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2514; C. **95**. II. 966) wird aus molekularen Mengen Natriumphenyl und Benzophenon nahezu quantitativ Triphenylcarbinol gebildet. — Bei der Einw. von Brombenzol und Natrium auf Benzpinakon konnte nur die Bildung von Triphenylcarbinol und Benzhydrol nachgewiesen werden. Daraus folgt, dafs der beim F. (185°) oder beim Erwärmen mit alkoh. KOH eintretende Zerfall des Benzpinakons in Benzophenon und Benzhydrol (vgl. THÖRNER und ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1474) unter den Versuchsbedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. — Als Prod. der Einw. von Phenylnatrium auf Benzoylchlorid konnte nur Triphenylcarbinol, aber kein Benzophenon nachgewiesen werden. Das primär sich bildende Benzophenon setzt sich demnach sofort mit weiteren Mengen NaC_6H_5 zu Triphenylcarbinol um. — Wird die Suspension des Natriumphenyls in Lg. unter beständigem Rühren und Kühlen mit der berechneten Menge Benzil versetzt, so entsteht eine intensiv violett gefärbte M., aus der nach der Zers. mit W. Benzoesäure isoliert werden konnte. Der nach dem Abdunsten der wieder getrockneten Lg.-Lsg. verbleibende Rückstand enthält keine in k. absol. A. unl. Bestandteile (Benzpinakon), sondern besteht aus einem Gemisch von Triphenylcarbinol und *Phenylbenzoin*, $(C_6H_5)_2{=}C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$, Nadeln (aus h. Lg.), F. 87°, unl. in W., ll. in Ä., A., h. Lg. Wird beim Erwärmen mit alkoh. KOH in Kaliumbenzoat und Benzhydrol zerlegt. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 tritt blutrote Färbung ein. Als Reaktionsprodd. der Einw. von Natriumphenyl auf Benzil wären entsprechend den Gleichungen:



die B. von Phenylbenzoin (I.) und Benzpinakon (II.) zu erwarten. Daſs neben Phenylbenzoin, Benzoesäure und Triphenylcarbinol gebildet werden, ist darauf zurückzuführen, daſs Natriumphenylbenzoin teilweise in Natriumbenzoat und Diphenylmethylen dissociiert, welch letzteres durch O-Aufnahme in Benzophenon u. durch weitere Einw. von Natriumphenyl in Triphenylcarbinol übergeführt wird. Benzpinakonnatrium (II.) dagegen, falls es gebildet wird, wird wahrscheinlich spontan in Benzophenon und dessen Dinatriumsalz dissociiert:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2{=}C{-}ONa\\ |\\ (C_6H_5)_2{=}C{-}ONa\end{matrix} = (C_6H_5)_2{=}CO + (C_6H_5)_2{\diagup}\begin{matrix}C{-}ONa\\ |\\ Na\end{matrix}.$$

Wird in die Suspension des Natriumphenyls trockne Kohlensäure geleitet, so wird unter starker Wärmeentw. nahezu quantitativ Benzoesäure gebildet. — Wie bei der Einw. von Natriumamalgam auf Brombenzol und Chlorkohlensäureester (WURTZ, LIEBIGs Ann. Suppl. **7**. 125) entsteht aus Natriumphenyl und Chlorkohlensäureester Benzoesäureester in nur geringer Ausbeute. In erheblicher Menge wird Triphenylcarbinol gebildet, während die Ggw. von Benzophenon nicht nachgewiesen werden konnte. Der Annahme entsprechend, daſs bei dieser Rk. der gebildete Benzoesäureester durch Anlagerung von Natriumphenyl und Abspaltung von Natriumalkoholat:

$$\begin{matrix}O\longrightarrow\\ |\\ C_6H_5C\longrightarrow\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}Na\\ |\\ C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow (C_6H_5)_2\overset{ONa}{\overset{|}{C}}{-}OC_2H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2CO + NaOC_2H_5$$

in Benzophenon übergehe, das durch weitere Rk. mit Natriumphenyl Triphenylcarbinol bilde, wurden bei der Einw. von Brombenzol und Natrium auf Benzoesäureester in absol. äth. Lsg. aus 3 g Ester, 6 g Brombenzol und 2 g Na 1,4 g Triphenylcarbinol, 0,2 g Benzoesäure, 0,3 g Triphenylmethan und etwas Benzophenon, bei Anwendung von 3 g Na 1,2 g Triphenylcarbinol, 0,65 g Triphenylmethan, 1,4 g Benzophenon und keine Benzoesäure erhalten. — Bei der Einw. von α-Bromnaphtalin u. Natrium auf Benzophenon entsteht entsprechend der B. des Triphenylcarbinols neben Naphtalin *α-Naphtyldiphenylcarbinol*, Kristalle (aus Ä. + Lg.), F. 135°, ll. in Ä. und A.; unl. in W. und Lg. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Dieselbe Verb. kann aus α-Naphtylphenylketon, Brombenzol und Na erhalten werden. — Als Prod. der Einw. von p-Bromtoluol und Natrium auf Benzophenon konnte nur *p-Tolyldiphenylmethan*, F. 74° (vgl. E. u. O. FISCHER, LIEBIGs Ann. **194**. 263), isoliert werden. Dieselbe Verb. wurde aus p-Tolylphenylketon, Brombenzol u. Na erhalten. Die Ausbeute ist in beiden Fällen gering. p-Tolyldiphenylcarbinol scheint nicht gebildet zu werden. Durch 24-std. Erhitzen des p-Tolyldiphenylmethans mit HNO_3 (20%) im geschlossenen Rohr auf 150—160° wurde neben viel gasförmigen Prodd. *p-Triphenylcarbinolcarbonsäure*, F. 200° (vgl. OPPENHEIMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2029) erhalten.

Einw. von Natrium auf Ketone. Nach der Ansicht NEFs (LIEBIGs Ann. **308**. 283; C. **99**. II. 935) findet bei der Einw. von Na auf Aldehyde u. Carbonylverbb. zunächst nach dem Schema:

$$\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>\!\underset{\downarrow}{C}{-}\underset{\downarrow}{O} + Na{-}Na = \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>\!\underset{\substack{|\\ Na}}{C}{-}O{-}Na$$

die B. eines Dinatriumadditionsprod. statt, das sich mit der Carbonylgruppe eines anderen oder auch desselben Mol. (Benzil) umsetzt. Die Einw. von Na auf Benzophenon müſste demnach nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2C{<}^{ONa}_{Na} + \underset{\downarrow}{O}-\underset{\downarrow}{C}{=}(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2C(ONa)-C(ONa)(C_6H_5)_2$$

zur B. von Natriumbenzpinakon führen. Bei Annahme dieser Formel für das Na-Einwirkungsprod. des Benzophenons an Stelle der von BECKMANN u. PAUL (LIEBIGS Ann. **266**. 9; **91**. II. 931) aufgestellten Formel $(C_6H_5)_2{=}C(ONa)-O-C(Na){=}(C_6H_5)_2$ erklärt sich ohne weiteres die B. von Benzpinakon und gleicher Moleküle Benzophenon und Benzhydrol bei Einw. von W. auf dieses Salz, da Benzpinakonnatrium, wie die vorliegenden Unterss. gezeigt haben, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzophenon und Benzophenondinatrium dissociiert. Aus der Dissociation des Benzpinakonnatriums erklärt sich auch die von BECKMANN und PAUL (l. c.) beobachtete B. äquimolekularer Mengen Benzophenon und Benzilsäure bei Einw. trockner CO_2 auf dieses Salz. Das Benzophenondinatrium geht durch Aufnahme von $2CO_2$ in das Na-Salz einer carboxylierten Benzilsäure über, die in freiem Zustande sehr leicht CO_2 abspaltet:

$$(C_6H_5)_2{=}C{<}^{ONa}_{Na} + 2\underset{\downarrow}{O}-\underset{\downarrow}{C}{=}O = (C_6H_5)_2{=}C{<}^{O-CO-ONa}_{CO-ONa}.$$

Dementsprechend wurde aus der durch Einw. von CO_2 und Na auf Benzophenon erhaltenen Verb. beim Ansäuern ihrer wss. Lsg. in der Kälte eine ölige S. erhalten, die beim Erwärmen unter starker CO_2-Entw. Benzilsäure gab. — Aus den Prodd. der Einw. von Na auf Benzophenon konnte neben Benzpinakolin in beträchtlicher Menge Benzhydrol, aber nur wenig Benzophenon isoliert werden.

Die isomeren Diacetyldioxystilbene. Im Verlauf der Unters. NEFS (LIEBIGS Ann. **308**. 290; C. **99**. II. 935) über Natriumbenzil und dessen Umwandlung in Diacetyldioxystilben hat THIELE (LIEBIGS Ann. **306**. 142; C. **99**. II. 44) zwei isomere Diacetyldioxystilbene, F. 110° und 153°, erhalten. Das nach den Angaben THIELES dargestellte niedriger schm. Isomere (F. im vollkommen reinen Zustande 118°) ist identisch mit dem Diacetyldioxystilben NEFS, was durch kristallographische Unterss. (FARRINGTON) sichergestellt wurde. (Amer. Chem. J. **29**. 588 bis 609. Juni. Chicago. Kent. Chem. Lab. of the Univ.) ALEXANDER.

A. F. Holleman, *Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols. VII. Mitteilung. Nitrierung der Mononitroanisole.* (Vergl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 352; C. **1901**. II. 1302.) Um festzustellen, in welcher Weise die gleichzeitige Anwesenheit der OCH_3- und NO_2-Gruppe die weitere Substitution des Benzolkerns beeinflufst, hat Vf. das o-, p- und m-Nitroanisol nitriert und die hierbei sich bildenden Reaktionsprodd. quantitativ untersucht. Bei der Nitrierung des *o-Nitroanisols*, $C_6H_4(OCH_3)^1(NO_2)^2$, bei 0° resultierte, wie durch Best. des E., eutektischen Punkts, der D. und der Alkohollöslichkeit des Reaktionsprod. ermittelt wurde, ein Gemisch aus 13,8% 2,6- und 86,2% 2,4-Dinitroanisol; die Nitrierung des *p-Nitroanisols*, $C_6H_4(OCH_3)^1(NO_2)^4$, bei 0° ergab lediglich 2,4-Dinitroanisol; die Nitrierung des *m-Nitroanisols*, $C_6H_4(OCH_3)^1(NO_2)^3$, bei 0° lieferte ein Gemisch aus 40,6% 3,6-, 8,2% 3,4- und 51,2% 2,3-Dinitroanisol. — *Methylpikrat*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)_3^{2,4,6}$, welches im Lauf der Unters. sowohl durch Nitrieren von 2,4-Dinitroanisol, wie auch aus Ag-Pikrat und CH_3J dargestellt wurde, schm. entgegen anderen Angaben bei 58° und hat $D^{80,3}$. 1,4947. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 263—80. 30/5. [Januar.] Groningen. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

R. Wegscheider, *Über die Bildung von Estersäuren.* Die Ausführungen des Vf.'s, die sich im Auszuge nicht gut wiedergeben lassen, wenden sich gegen die Abhandlung von KAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3857; C. **1903**. I. 153), in

welcher dieser seinerseits die Ansichten des Vf.'s über die Esterbildung aus Säureanhydriden bekämpft hatte. Vf. kann die Berechtigung der Einwendungen KAHNs nicht anerkennen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1544—49. 23/5. [30/4.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

H. D. Dakin, *Die Hydrolyse von Mandelsäureäthylester durch Lipase.* Optische Isomere werden häufig durch Enzyme wie auch durch lebende Organismen sehr verschieden angegriffen, aber die B. einer optisch aktiven Substanz aus inaktivem Material als Folge einer einfachen Enzymwirkung ist bisher noch nicht festgestellt worden. Wenn es richtig ist, ein Enzym als optisch aktiven, asymmetrischen Komplex zu betrachten, und zudem zwischen dem Enzym u. der Substanz, auf welche es einwirkt, eine Verb. gebildet wird, dann sollte es möglich sein, zu zeigen, daſs, wenn ein Enzym auf eine optisch inaktive Substanz einwirkt, daſs dann die beiden optischen Komponenten mit ungleicher Geschwindigkeit zers. werden. Dies ist in der Tat der Fall, wenn inaktiver *Mandelsäureäthylester* durch das Enzym Lipase hydrolysiert wird. In allen Fällen, vorausgesetzt, daſs die Hydrolyse unvollständig war, erwies sich die abgeschiedene Mandelsäure als stark rechtsdrehend, wogegen der unverändert gebliebene Ester linksdrehend war. Die Rk. ist analog der Hydrolyse von Estern, die aus einem optisch aktiven Alkohol und einer inaktiven S. (MARCKWALD und MAC KENZIE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 469; C. **1901**. I. 666) zusammengesetzt sind. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 161. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

Sigmund Fraenkel, *Chemie u. Pharmakologie des Haschisch.* WOOD, SPIVEY und EASTERFIELD (J. Chem. Soc. London **69**. 539) haben durch fraktionierte Dest. des Rückstandes eines alkoh. Haschischauszugs ein rotes Öl vom Kp. 265° (bei 20 mm Hg) erhalten, welches die charakteristische Haschischwirkung zeigte, u. aus dem sie ein Acetylderivat von der Formel $C_{21}H_{25}O_2 \cdot COCH_3$ isolieren konnten; das aus dem Acetylderivat durch Verseifung gewonnene Öl von der Zus. $C_{21}H_{26}O_2$, das den Namen Cannabinol erhielt, erwies sich jedoch als unwirksam. Vf., dem es gelungen ist, die wirksame Substanz auf glatte Weise rein darzustellen, bezeichnet deshalb das Prod. von WOOD, SPIVEY u. EASTERFIELD als *Pseudocannabinol* und überträgt den Namen *Cannabinol* auf den von ihm isolierten Körper, dessen Zus. $C_{21}H_{30}O_2$ ist.

Darst. des Cannabinols. Der Haschisch gibt an PAe. reichlich (ca. 22%) rotbraunes Harz ab, das intensive Wirkung besitzt. Dies Harz wird in dem Destillationsapp. von E. FISCHER u. HARRIES bei 0,5 mm Hg fraktioniert destilliert. Die Fraktion von 210—240° enthält neben einem in k. A. swl. Paraffin von der Formel $C_{28}H_{56}$ den wirksamen Bestandteil des Haschisch. Die vom Paraffin durch Lösen in A. befreite Fraktion wird noch zweimal der Dest. bei 0,5 mm Hg unterworfen; bei 215° geht das Cannabinol über. — Das Cannabinol ist ll. in A., Ä., Chlf., Toluol, Eg. und PAe. Die Lsgg. oxydieren sich an der Luft unter Braunfärbung und Verlust der Wirksamkeit, die Lsg. in Eg. färbt sich langsam in der Kälte, rasch in der Hitze grün mit roter Fluoreszenz; Alkali bewirkt Rotfärbung.

Acetylcannabinol, $CH_3CO \cdot OC_{21}H_{29}O$. B. beim Erhitzen von Cannabinol mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid. Sirupöses Öl. — *Trinitrocannabinol*, $C_{21}H_{27}(NO_2)_3O_2$. B. beim Vermischen einer Lsg. von Cannabinol in Eg. mit einer Lsg. von konz. HNO_3 in Eg. Durch Eingieſsen des Reaktionsprod. in W. scheidet sich das Nitroderivat als gelbe, amorphe M. aus, die sich durch Zn-Staub und Eg. reduzieren läſst. — Das Cannabinol läſst sich durch Hinzufügen von Br zu seiner Lsg. in Eg. bromieren, wobei ein hellgelbes, labiles Prod. von der wahrscheinlichen Zus. eines Pentabromids entsteht.

Bezüglich der Konstitution des Cannabinols ergibt sich aus der Tatsache,

daſs dasselbe MILLONs Rk. zeigt, ferner aus der Zus. des Acetylderivats und aus der B. des Nitroprod., daſs das Cannabinol als monohydroxyliertes Phenol aufzufassen ist. Die Funktion des zweiten O-Atoms des Cannabinolmoleküls erhellt daraus, daſs das Cannabinol ammoniakal. Silberlsg. und Mannitkupferlsg. reduziert, wobei es selbst zu einer ätherl. S. oxydiert wird; es handelt sich also um eine Aldehydgruppe, die Darst. von kristallisierendem Phenylhydrazin — Bromphenylhydrazin — oder Naphtylhydrazinderivaten gelang indessen nicht. — Die Formel des Cannabinols $C_{21}H_{30}O_2$ läſst sich also vorläufig auflösen in $OH \cdot C_{20}H_{28} \cdot COH$.

Vf. berichtet ferner über Tierverss. mit Cannabinol, für welche sich Hunde u. Katzen geeignet erwiesen, während sich Kaninchen refraktär verhielten. Die chemische Unters. des Cannabinols wird fortgesetzt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **49**. 266—84. 4/6. Straſsburg. Pharm. Lab.) BURIAN.

G. D. Lander und **F. T. Jewson**, *Iminoäther, welche o-substituierten Amiden der Bensolreihe entsprechen.* Die PINNERsche Methode der Synthese von Iminoäthern versagt teilweise oder gänzlich bei solchen Arylcyaniden, die einen o-Substituenten enthalten; bei Einw. von C_2H_5J und trocknem Ag_2O auf o-Tolylamid in sd. alkoh. Lsg. wird, wie früher (LANDER, J. Chem. Soc. London **79**. 695; C. **1901**. I. 1043) gezeigt wurde, als Hauptprod. ein Nitril gewonnen. Bei Verwendung von sd. A. als Verdünnungsmittel scheint auch die Alkylierung anderer Amide mittels dieser Methode durch die B. von Nitrilen charakterisiert zu sein; während aber die Ausbeute an Iminoäther aus o-Tolylamid nur 13,6% beträgt, ist das Verhältnis 70% im Fall des p-Tolylamids; erklärt wird dies Resultat durch die Annahme, daſs die Orthoverb. leichter Alkohol verliert als das p-Isomere:

$$C_7H_7 \cdot C : NH \cdot OC_2H_5 = C_7H_7 \cdot CN + C_2H_5OH.$$

Dagegen macht derselbe Faktor den o-Iminoäther hinsichtlich der Hydrolyse durch wss. HCl beständiger:

$$C_7H_7 \cdot C : NH \cdot OC_2H_5 + H_2O + HCl = C_7H_7 \cdot CO_2C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Wenngleich bei Ausführung der Synthese in sd. äth. Lsg. bessere Ausbeuten an Iminoäther erhalten werden, so wird doch auch in diesem Falle Nitril gebildet.

Das Chlorhydrat des *o-Chlorbenziminoäthyläthers* zers. sich bei 105° unter B. von o-Chlorbenzamid; die analoge Methylverb. bildet ein Chlorhydrat, das sich bei ca. 110° zers. *o-Chlorbenzomethylamid* ist gleichfalls ein Prod. der Methylierung des o-Chlorbenzamids und bildet farblose Nadeln vom F. 92—94°. Durch Einw. von CH_3J auf das trockne Ag-Derivat des o-Tolylamids wurde *o-Toluiminomethyläther* dargestellt; sein Chlorhydrat zers. sich zwischen 110 und 115°. *o-Toluiminoäthyläther* destilliert, wenn er mit Nitril vermischt ist, bei 20—25 mm Druck unverändert zwischen 106 und 118° und liefert ein sich bei 105—106° zers. Chlorhydrat. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 160—61. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

Emil Uhlfelder, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anthranilsäure.* Während MICHAELIS (LIEBIGs Ann. **326**. 129; C. **1903**. I. 758. 819. 866) bei der in der Überschrift skizzierten Rk. nur harzige, nicht charakterisierbare Prodd. erhalten hat, beobachtete der Vf., daſs sich in PAe.-Lsg. nebeneinander das N-Oxychlorphosphin, $Cl \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot POCl_2$, und eine Verb. $C_{35}H_{24}O_7N_5Cl_6P_2 = [(Cl \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2 \cdot PO]_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot PO \cdot Cl$ bilden. Wahrscheinlich entstehen hierbei primär Anthranilsäurechlorid und $POCl_3$, die dann weiter aufeinander einwirken. — In seinem Verh. gegen AA. weicht das Anthranilsäure-N-oxychlorphosphin von den beiden Isomeren der m- u. p-Reihe ab. Während letztere hierbei die Ester $CH_3O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(OCH_3)_2$ liefern, spaltet die Verb. der o-Reihe den phosphorhaltigen Komplex ab unter glatter B. von salzsaurem Anthranilsäuremethyl-

ester; mit Phenol erhält man dagegen den Ester $C_6H_5OOC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(OC_6H_5)_2$. W. erzeugt wie bei der m- und p-Verb. Anthranilsäure, während mit Eg. Acetylanthranilsäure und mit NH_3 Anthranilsäureamid gewonnen wird. — Erwärmt man 20 g Anthranilsäure mit 32 g PCl_5 in PAe. vom Kp. 50—80° bis zum Aufhören der HCl-Entw., gießt das Solvens ab, kocht den Rückstand mit PAe. aus und destilliert die vereinigten Lsgg. bei 50° im Vakuum, so gehen PAe. und $POCl_3$ über, u. zurückbleibt ein bald kristallin. erstarrendes gelbes Öl. Dieses Gemenge von *Anthranilsäure-N-oxychlorphosphin*, $C_7H_5O_2NPCl_3$, und der *Verb.* $C_{35}H_{24}O_7N_5Cl_5P_2$ läßt sich mit Ä. trennen. Ungel. bleibt der Körper $[(Cl \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PO]_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$; gelbe Nädelchen aus Lg.; F. 148—153°; zers. sich beim Kochen mit Methylalkohol in Anthranilsäuremethylesterchlorhydrat und *Dianthranilsäuremethylester-N-phosphinsäuremethylester*, $(CH_3OOC \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PO \cdot OCH_3$, das aus Methylalkohol in Nadeln vom F. 174° kristallisiert. — Die äther. Lsg. hinterläßt das Phosphin, $Cl \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot POCl_2$, als gelbliche Kristallm., welche sich bei vorsichtigem Umlösen aus Gasolin in großen Prismen vom F. 62° umwandelt. Die in PAe. zwl., sonst ll. Substanz verändert sich an der Luft nur wenig und wird auch von k. W. nur langsam angegriffen. — Durch Erwärmen mit Phenol auf 70—80° geht sie unter HCl-Entw. in *Anthranilsäure-N-phosphinsäurephenylester*, $C_6H_5OOC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(OC_6H_5)_2$, über; rautenförmige Kristalle aus wenig A.; F. 94°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1824—28. 20/6. [22/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) STELZNER.

T. W. D. Gregory und **W. H. Perkin jun.**, *Hexamethylenoktocarbonsäure und die cis- und trans-Modifikation der Hexamethylentetracarbonsäure* (*Hexahydropyromellitsäure*). Behandelt man *Propantetracarbonsäureäthylester*, $(CO_2C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, mit Br, so entsteht *Dibrompropantetracarbonsäureäthylester*, $(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2C_2H_5)_2$, F. 55°; dieser Bromester reagiert mit der Dinatriumverb. des Propantetracarbonsäureesters fast quantitativ unter B. von *Hexamethylenoktocarbonsäureäthylester* (I.), farblose, kristallinische Substanz, F. 46°, die beim Digerieren mit HCl die freie *Hexamethylenoktocarbonsäure* liefert; letztere zers. sich bei 218° unter B. der cis- und trans-Modifikation der *Hexamethylentetracarbonsäure* (II.). Die cis-S. schm. bei 140° und ihr Anhydrid bei 60°; die trans-S. schm. bei

I. $(CO_2C_2H_5)_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2$
$(CO_2C_2H_5)_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2$

II. $HO_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$
$HO_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$

175° und liefert beim Digerieren mit Essigsäure u. nachfolgendem Destillieren das Anhydrid der cis-S. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 163—64. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

T. M. Lowry, *Bildung eines Anhydrids des Kampforyloxims.* Bei der Unters. der Umwandlung, welche Nitrokampfer beim Kochen mit konz. HCl erfährt (J. Chem. Soc. London **73**. 1002; C. **99**. I. 429), wurden erhebliche Mengen eines harzigen Nebenprod. gewonnen, aus welchem ein *Anhydrid des Kampforyloxims*, $\overline{O \cdot CO \cdot C_9H_{14} \cdot C} : N \cdot O \cdot N : \overline{C \cdot C_9H_{14} \cdot CO \cdot O}$, isoliert werden konnte; dasselbe erweicht nach dem Umkristallisieren aus A. bei ca. 215°, schm. bei 220° und hat in Aceton $[\alpha]_D = +26°$. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 156. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

C. Harries, *Zur Kenntnis der Kautschukarten.* (III. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3261. 4430; C. **1902**. II. 1259; **1903**. I. 335.) Das aus gereinigtem Parakautschuk leicht erhältliche, gelbe „*Nitrosit c*", $C_{20}H_{30}O_{14}N_6$, läßt sich, wie der Vf. zeigt, auch aus den geringeren Kautschuksorten, z. B. dem *Mohorrokautschuk* aus Mozambique und dem mexikanischen *Guayrulekautschuk* darstellen. — Die aus den Bäumen quellende *Kautschukmilch* (Latex) scheint ebenfalls bereits einen

KW-stoff zu enthalten, welcher das „Nitrosit c" liefert. Zu den Verss. des Vf.s diente ein Latex aus Landolphia Hendelotii (Westafrika), welcher durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak vor dem Koagulieren bewahrt war. Da dieses Reagens nach C. O. WEBER jedoch die Kautschukmilch verändert, so darf es noch nicht als erwiesen gelten, daſs in dem Rohmaterial bereits der fertig gebildete Kautschukkohlenwasserstoff vorhanden ist. — Auch die kautschukähnlichen KW-stoffe *Guttapercha* und *Balata* lieſsen sich in das „Nitrosit c" überführen; die Ausbeute war hier jedoch geringer als bei den wahren Kautschukarten. Dies kann entweder daran liegen, daſs diese KW-stoffe sich zu rasch durch Aufnahme von Luftsauerstoff verändern, oder aber daran, daſs die Guttapercha ein kleineres Molekül als der Kautschuk besitzt und von der salpetrigen S. gleich bis zu C_{15} oder C_{10} abgebaut wird. — Die Erfahrung, daſs die Verb. $C_{20}H_{30}O_{14}N_6$ meist quantitativ entsteht, hat sich zur *Analyse der technischen Kautschukwaren* verwerten lassen. — 4,15 g einer Kautschukmischung, welche mit Schwefel, Zinnober und Zinksulfid versetzt, aber noch nicht vulkanisiert war, blieben mehrere Tage mit 150 ccm trocknem Bzl. stehen, hierauf wurde die aufgequollene M. wiederholt mit über P_2O_5 getrocknetem N_2O_3 gesättigt. Die Kautschukmasse war dann zu einem hellroten Pulver zerfallen, während der Schwefel im Bzl. gel. blieb. Das Unl. wurde auf gewogenem Filter mit Bzl. ausgewaschen; nach dem Trocknen im Vakuum wog es 6,25 g. Durch Aceton lieſsen sich ihm 2,46 g Nitrosit c, entsprechend 27,90% Kautschuk entziehen. Der Zinnober (24,23%) war unverändert geblieben, das Zinksulfid (41,60%) dagegen zu Sulfat oxydiert. — Nach dem älteren Verf. ermittelte Herr Dr. FRANK in demselben Material 28,57% Kautschuk, 23,70% HgS und 40,07% ZnS. — Die nicht sehr erheblichen Differenzen sind wahrscheinlich durch die Ungleichartigkeit der technischen Mischung zu erklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1937—**41**. 26/6. [8/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

J. Boeseken, *Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Crafts'schen Reaktion.* III. Mitteilung. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 19; **20**. 103; C. **1900**. I. 756; **1901**. I. 1263.) Um den Mechanismus der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. bei der Synthese von Benzolhomologen aus Benzol u. Halogenalkyl aufzuklären, hat Vf. die bei Einw. von Benzol und $AlCl_3$ auf Chloroform sich abspielenden Prozesse einem eingehenden Studium unterzogen. Es hat sich gezeigt, daſs zwei Rkk. nebeneinander herlaufen: die erste liefert als Hauptprodukt Triphenylmethan, die zweite Diphenylmethan und Triphenylchlormethan, $CCl(C_6H_5)_3$. Vermutlich bildet sich zunächst ein sehr leicht dissociierendes Additionsprod. aus Chlf. u. $AlCl_3$; versetzt man nämlich reines, alkoholfreies *Chloroform* mit $AlCl_3$, so lösen sich geringe Mengen des letzteren auf, und beim Verdampfen der Lsg. im Vakuum bei niedriger Temperatur hinterbleiben aus 100 ccm Lsg. 0,25 g einer gummiartigen, sehr hygroskopischen M., die mit Benzol die Verb. $CH(C_6H_5)_3 \cdot C_6H_6$ und mit H_2O Chlf. liefert u. wahrscheinlich als eine Verb. von der Zus. $AlCl_3 \cdot CHCl_3$ zu betrachten ist. Den weiteren Reaktionsverlauf kann man sich, wie folgt, vorstellen: Das genannte Additionsprod. reagiert mit Benzol unter B. von Benzylidenchlorid, bezw. eines Additionsprod. aus Benzylidenchlorid und $AlCl_3$: $CHCl_3 \cdot AlCl_3 + C_6H_6 = HCl + C_6H_5CHCl_2 \cdot AlCl_3$; letzteres reagiert weiter im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CHCl_2 \cdot AlCl_3 + C_6H_6 = HCl + (C_6H_5)_2CHCl \cdot AlCl_3$$

und liefert Benzhydrylchlorid; dieses liefert nur zum Teil Triphenylmethan:

$$(C_6H_5)_2CHCl \cdot AlCl_3 + C_6H_6 = HCl + AlCl_3 + CH(C_6H_5)_3;$$

gröſstenteils aber zers. es sich in Diphenylmethan und Dichlordiphenylmethan:

$$2(C_6H_5)_2CHCl = CH_2(C_6H_5)_2 + CCl_2(C_6H_5)_2,$$

und letzteres reagiert wieder mit C_6H_6 und $AlCl_3$ weiter unter B. von Triphenylchlormethan.

Ein direkter Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ließ sich nicht erbringen; es wurden deshalb äquimolekulare Mengen von Chlf., Benzylidendichlorid und Benzhydrylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ in Rk. gebracht, und hierbei zeigte es sich, daß in den beiden ersten Fällen nahezu gleiche Mengen Triphenylmethan, Diphenylmethan und Triphenylchlormethan gebildet, im dritten Fall aber nahezu gar kein Triphenylmethan, sondern fast nur die beiden anderen Verbindungen erhalten wurden.

Versetzt man reines, trockenes *Benzol* mit wenig fein pulverisiertem $AlCl_3$ und läßt allmählich unter zeitweiligem weiterem Zusatz von $AlCl_3$ mit der gleichen Gewichtsmenge Benzol verdünntes Chlf. zutropfen, ohne daß die Temperatur 50° übersteigt, so resultieren schließlich zwei Schichten; aus der unteren Schicht hinterbleiben, wenn man sie mit Tierkohle schüttelt und das Bzl. abdestilliert, dunkelgelbe, sehr hygroskopische Nadeln, welche die *Verbindung* $CCl(C_6H_5)_3 \cdot AlCl_3$ darstellen. Kocht man die untere Schicht mit H_2O, so erhält man Triphenylcarbinol, behandelt man sie mit Eiswasser, so resultiert Triphenylchlormethan, $CCl(C_6H_5)_3$; die Entstehung von Triphenylcarbinol ist hiernach lediglich einer Zers. des Triphenylchlormethans beim Kochen mit W., und nicht, wie NORRIS und MAC LEOD (Amer. Chem. J. **26**. 499; C. **1902**. I. 473) annehmen, einer Oxydation des Triphenylmethans zuzuschreiben. — Aus der oberen Schicht wurden bei Anwendung von 45 g Chlf. im Mittel 6,1 g Diphenylmethan, 11,6 g Triphenylmethan u. 24,1 g Triphenylchlormethan isoliert; die verhältnismäßig hohe Ausbeute an Triphenylmethan, welche FRIEDEL und CRAFTS (Ann. Chim. Phys. [6] **1**. 41. 497) bei der gleichen Rk. erzielten, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß letztere das Gesamtreaktionsprod. fraktionierten, wobei das Triphenylchlormethan großenteils in Triphenylmethan übergeht.

Die Umsetzung des *Benzylidenchlorids*, $C_6H_5CHCl_2$, mit $AlCl_3$ u. C_6H_6 verlief ganz ähnlich; aus 30 g Benzylidenchlorid wurden 3 g Diphenylmethan, 6,1 g Triphenylmethan und 11 g Triphenylchlormethan erhalten. In CS_2- oder PAe.-Lsg. mit $AlCl_3$ versetzt, wird Benzylidenchlorid bereits unterhalb 0° unter starker HCl-Entw. verharzt. — 25 g *Benzhydrylchlorid*, $CHCl(C_6H_5)_2$, ergaben in derselben Weise mit $AlCl_3$ und C_6H_6 kondensiert, wie es für $CHCl_3$ beschrieben wurde, 7,8 g Diphenylmethan, 10,7 g Triphenylchlormethan und nur 0,7 g Triphenylmethan. Es spricht dies für die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Annahme, daß Benzhydrylchlorid bei Einw. von $AlCl_3$ größtenteils in Diphenylmethan und Dichlordiphenylmethan zersetzt wird; ein direkter Beweis hierfür läßt sich nicht geben, da reines Benzhydrylchlorid bei Berührung mit $AlCl_3$, ebenso wie Benzylidenchlorid, sofort verharzt. — Die Darst. des Benzhydrylchlorids, F. 12—14°, geschah durch Einleiten von HCl in eine Lsg. von Benzhydrol, $(C_6H_5)_2CHOH$, in trockenem Bzl.; das Benzhydrol wurde durch Reduktion von Benzophenon mit Na-Amalgam bereitet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 301—14. 30/5. Assen. Chem. Lab. d. Sekundärschule.) HENLE.

J. Boeseken, *Notiz über die Wirkung des wasserfreien Eisenchlorids bei der Friedel-Craftsschen Synthese.* Erhitzt man mit überschüssigem CS_2 versetzte äquimolekulare Mengen *Benzoylchlorid* u. Eisenchlorid bis zur Auflösung des letzteren, so scheiden sich alsbald scharlachrote, sehr hygroskopische Nadeln aus der Lsg. aus, welche ein Additionsprod. von der Zus. $C_6H_5COCl \cdot FeCl_3$ darstellen; dasselbe liefert mit sd. H_2O Benzoesäure und reagiert mit überschüssigem sd. Benzol unter Entw. von HCl u. B. der Verb. $C_6H_5COC_6H_5 \cdot FeCl_2$, viereckige, gelbbraune Platten, die an der Luft sofort zerfließen. — Das von NENCKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**.

2416; C. **99**. II. 755) als Verb. $2(C_6H_5COC_6H_5 \cdot FeCl_3) \cdot C_6H_5COCl \cdot FeCl_3$ beschriebene Prod. ist ein Gemisch der beiden genannten Verbb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 315—17. 30/5. Assen. Chem. Lab. d. Sekundärschule.) HENLE.

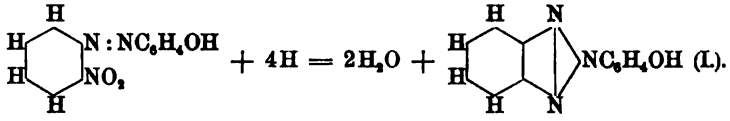
James F. Norris, *Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan.* Vf. weist die von GOMBERG (Amer. Chem. J. **29**. 364; C. **1903**. I. 1226) an den Angaben von NORRIS und CULVER (Amer. Chem. J. **29**. 129; C. **1903**. I. 714) geübte Kritik als unberechtigt zurück und erhält die l. c. gemachten Angaben u. Schlufsfolgerungen in vollem Umfange aufrecht. (Amer. Chem. J. **29**. 609—16. Juni. [8/4.] Boston. Chem. Lab. of the Massachusetts Inst. of Technology.) ALEXANDER.

Bronislas Pawlewski, *Über eine neue direkte Synthese des α-Phenylbenzimidazols.* Das schon verschiedentlich auf indirektem Wege gewonnene *α-Phenylbenzimidazol*, $C_6H_4<^{NH}_{N}>C \cdot C_6H_5$, läfst sich synthetisch bereiten durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von *o-Phenylendiaminchlorhydrat* und *Thiobenzamid* auf 240—250°; die Rk. verläuft fast quantitativ nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl + C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2 = C_{13}H_{10}N_2 + HCl + NH_4Cl + H_2S.$$

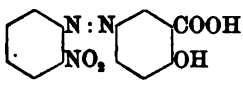
α-Phenylbenzimidazol kristallisiert in weifsen Nadeln oder Flittern und schm. entgegen den Angaben von HÜBNER, HINSBERG u. KOLLER bei 290—292°. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1903**. 227—28. 7/5. [6/4.*].) HENLE.

K. Elbs und **W. Keiper**, *Ein Verfahren zur Darstellung von Phentriazolen.* Bei der elektrochemischen Reduktion in einer schwach alkal. Lsg. mit einer Nickeldrahtnetzkathode — u. ebenso auch bei der chemischen Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lsg. — gehen die *o-Nitroazoverbb.* zum Unterschied von den *p-* und *m*-Isomeren glatt in *Phentriazole* über, gemäfs dem Schema:

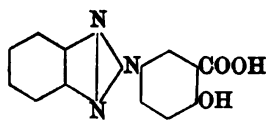


1. Phenolphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4OH(N : OH = 1 : 4)$ (Formel I.). Zu seiner Darst. wurde [vergl. dazu auch BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 846)] die aus 50 g technischem o-Nitranilin, 80—120 g konz. HCl und nach dem Verdünnen auf 1 l mittels $NaNO_2$ bereitete Diazolsg. in eine auf 0° abgekühlte Lsg. von 32 g Phenol, 300—400 ccm W. und 20—50 ccm A. einfiltriert. Das mittels 200—250 g kristallisiertem Natriumacetat ausgesalzene *o-Nitrobenzolazophenol* wird in h. schwach alkal. Lsg. an einer Nickeldrahtnetzkathode in üblicher Weise reduziert u. mit HCl ausgefällt (Ausbeute 80% der Theorie). Aus verd. A. grauweifse, feine Nadeln, F. 217—219°, kl. in W., ll. in h., organischen Solvenzien, ll. in verd. NaOH-Lsg., unl. in Na_2CO_3. — 2. Salicylsäurephentriazol. Die als Ausgangsmaterial dienende *o-Nitrobenzolazosalicylsäure* (Formel II.) wurde durch Kuppelung der aus o-Nitranilin (50 g) bereiteten Diazolsg. mit einer Lsg. von 50 g Salicylsäure

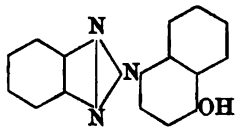
II.



III.



IV.



in etwa 500 g 10%ig. NaOH gewonnen. Braunrotes, kristallines Pulver, F. 215 bis 217°, swl. in W., ll. in h. A. und Eg.; die Alkalisalze sind ll. in W. mit dunkel-

roter Farbe. Das aus dieser Azoverb. durch Reduktion erhaltene *Salicylsäurephentriazol*, $C_{13}H_9O_3N_3$ (Formel III.), aus mäfsig verd. Eg. feine, weifse Nadeln, F. 296—297°, swl. in W., ll. in organischen Solvenzien, gibt mit verd. NaOH-Lsg. ein wl. Na-Salz. — 3. α-Naphtolphentriazol, $C_{16}H_{11}ON_3$ (Formel IV.), wurde analog aus dem nach BAMBERGER u. WEINSBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1888) dargestellten *o-Nitrobenzolazo-α-naphtol* gewonnen. Aus verd. A. oder verd. Eg. mikroskopisch kleine, rötlichweifse Nadeln, F. 203—204°, ll. in verd. NaOH; die äther. Lsg. fluoresziert schwach blau. (J. pr. Chem. [2] **67**. 580—84. 3/6. [März.] Giefsen. Physikalisch-chem. Univ.-Lab.) ROTH.

F. C. Garrett u. **J. A. Smythe**, *Die im schottischen Schieferöl enthaltenen Basen. Teil II.* (Vgl. J. Chem. Soc. London **81**. 47; C. **1902**. I. 761. 1014.) Die einzigen Basen, welche in reinem Zustande aus den zwischen 164 u. 180° sd. Fraktionen des schottischen Schieferöls erhalten wurden, sind *2,3-Dimethylpyridin* u. *2,4,6-Trimethylpyridin*. Das niedere Homologe, welches noch nicht beschrieben ist, ist eine in W. unl. Fl. von angenehm aromatischem Geruch, Kp_{765}. 163—164°, leichter als W. Sein $HgCl_2$-Doppelsalz schm. bei 120°, das Au-Salz bei 96°, das Pt-Salz bei 216° unter Zers. Das Trimethylpyridin hat Kp_{765}. 171° und liefert ein mit 1 Mol. H_2O kristallisierendes Au-Salz, das wasserhaltig bei 53°, wasserfrei bei 112° schm. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 164. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

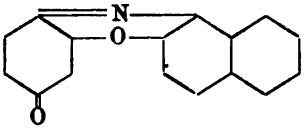
A. Eibner, *Zur Kenntnis der Phtalone.* In Bezug auf die v. HUBERsche Arbeit über das Pyrophtalon und seine Derivate (S. 39) bemerkt der Vf., dafs die *Konstitution des Chinophtalons und Isochinophtalons* ihm bereits seit Juli 1901 bekannt ist, dafs er aber zur Zeit noch aus äufseren Gründen verhindert ist, die betreffende Abhandlung zu publizieren. — Den von v. HUBER gemachten Vers., die Asymmetrie eines Phtalons mit dessen B. aus Phtalylchlorid zu begründen, hält der Vf. für verfehlt, da dieses Chlorid nach W. WISLICENUS Laktontautomerie zeigt. — Zur Mitteilung von LOEW (S. 48) über die *Kondensation von Chinaldin und Lepidin mit Aldehyden* fügt Vf. hinzu, dafs er bei der Kondensation des Lepidins und anderer γ-Alkylchinoline mit *Phtalsäureanhydrid* Unterschiede im Verhalten des α- und γ-Methyls nachgewiesen hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1860 bis 1861. 20/6. [2/6.] München. Organ.-chem. Lab. der Technischen Hochschule.) STELZNER.

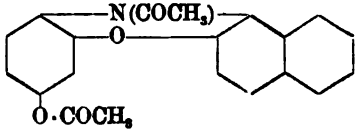
Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Über einige Naphtophenoxazinderivate.* Während man nach früheren Angaben der Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2757; **31**. 300. 2477; **33**. 1485; **34**. 940; C. **97**. I. 46; **98**. I. 718; II. 1055; **1900**. II. 118; **1901**. I. 1105) aus p-Nitrosophenol (p-Benzochinondioxim) und sekundären β-Naphtylaminen Isorosindone gewinnt, und andererseits aus p-Nitrosophenol und Phenolen meist Indophenole entstehen, reagiert *β-Naphtol* mit p-Nitrosophenolen vorwiegend unter B. von *Naphtoxazinen*:

$$3O:C_6H_4:N\cdot OH + 2C_{10}H_7\cdot OH = 2C_{16}H_9O_2N + HO\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + 3H_2O;$$

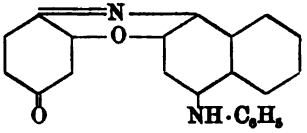
gleichzeitig erhält man jedoch auch hier nicht unbeträchtliche Mengen alkalilösl., indophenolartiger Farbstoffe. — Zur Darst. des *Naphtophenoxazons* (I.) schüttelt man 37 g p-Nitrosophenol mit 29 g β-Naphtol, 70—80 g $ZnCl_2$ und 300 ccm Eg. 1 Stde. und erwärmt dann die rote M. noch $^1/_2$ Stde. auf 60°, wobei sie tiefviolett wird u. sich das wl. $ZnCl_2$-Doppelsalz des Kondensationsprod. als braunschwarzer, metallglänzender Nd. abzuscheiden beginnt. — Von W. wird dieses Salz unter B. der freien Base dissociiert, die man mittels verd. NaOH von alkalil. Nebenprodd. befreit. Ausbeute 12 g. Braune, flache Nadeln aus Bzl., die gegen 200° erweichen und bei 211° vollständig schm.; wl. in Ä. mit braungelber, in A. mit etwas röterer Farbe; ll. in Chlf.; Lsg. in konz. H_2SO_4 tiefblaugrün, auf Zusatz von W. violett,

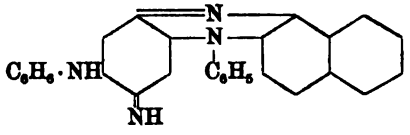
dann braun unter Abscheidung von Flocken. — Wird von Zinkstaub in Eg. + Acetanhydrid zum Diacetyldihydroprod. II. reduziert; konzentrisch gruppierte, farb-

I. 

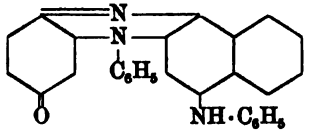
II. 

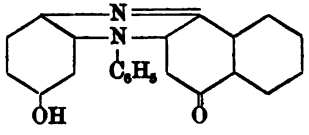
lose Nädelchen aus Bzl.-A. — Das *Anilinonaphtophenoxazon* (III.) ist leicht durch mehrstünd. Kochen einer alkoh. Lsg. des Oxazons (I.) mit 4 Tln. Anilin u. 2 Tln. Anilinchlorhydrat, bis die Fl. tief dunkelrot geworden ist, darzustellen. Grüne, glänzende Prismen aus Pyridin + h. W.; schm. oberhalb 300°; ll. in h. Pyridin; sl. in Aceton, Chlf.; in A. mit roter Farbe und grünem Ablauf wl.; fast unl. in Ä., Bzl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blau, nach Zusatz von W. violett; die alkoh. oder Eg.-Lsg. der Salze ist blauviolett; gießt man die braunrote Ä.- oder Bzl.-Lsg. der Base auf Fließpapier, so bildet sich ein blauer Fleck. — Da eine gewisse Analogie

III. 

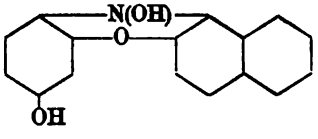
IV. 

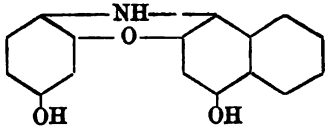
zwischen dem Anilinophenoxazon und dem von den Vffn. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2758) durch Spaltung von Anilinorosindulin erhaltenen *Anilinoisorosindon* besteht, so dürfte die frühere Formel IV. desselben in V. umzuändern sein, um so mehr, als sich als letztes alkalil. Spaltungsprod. Naphtosafranol (VI.) bildet. — Ein

V. 

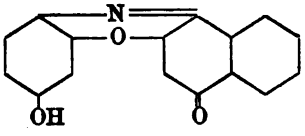
VI. 

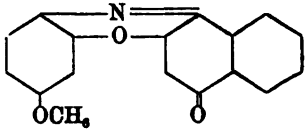
in seinen Rkk. diesem Oxyrosindon entsprechendes *Oxyphenonaphtoxazon* entsteht sehr leicht aus Naphtophenoxazon durch Kochen der alkoh. Lsg. mit starken SS., in kleiner Menge auch, neben dem Methyläther, bei der Einw. von Jodmethyl. — Die Rk. vollzieht sich wahrscheinlich so, daß zunächst 1 Mol. H_2O unter B. des Hydroxylaminderivats VII. angelagert wird, welches sich dann zur Verb. VIII. iso-

VII. 

VIII. 

merisiert, die schließlich vom Luftsauerstoff zum *symm. Oxyphenonaphtoxazon* (IX.) oxydiert wird. Braunrote, gekreuzte Nadeln aus 60%ig. Essigsäure; Lsg. in konz. H_2SO_4 kornblumenblau; die violette, mit etwas A. versetzte, alkal. Lsg. fluoresziert intensiv rot. — *Methoxyphenonaphtoxazon* (X.) läßt sich durch Erhitzen von I. mit

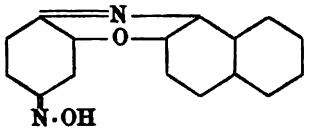
IX. 

X. 

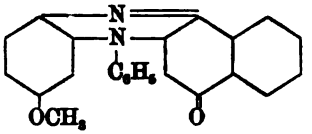
Jodmethyl und Methylalkohol unter Druck, bis die Lsg. rotgelb geworden ist und

grün fluoresziert, darstellen. Rötlichbraune, verfilzte Nadeln aus Pyridin; F. 270 bis 271°; unzers. destillierbar; swl. in Ä., leichter in h. A. und Bzl. mit gelber Farbe; zll. in Chlf.; die orangerote Lsg. in Eg. fluoresziert grünlich und färbt sich auf Zusatz von HCl rot; die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verd. mit W. violett, dann rot, schliefslich unter Abscheidung gelber Flocken gelbrot. — Beim Kochen einer Lsg. von 3 g Oxazon in 180 ccm A. mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat scheidet sich nach $^1/_2$ Stde. das Chlorhydrat, $C_{16}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, in stahlblauen Prismen aus. W. zerlegt dieses Salz unter Fällung des freien *Naphtophenoxazonoxims* (XI.); grünglänzende, dunkelblaue Nadeln; swl.; Lsg. in Alkalien + etwas A. violett mit roter Fluoreszenz, in 40%ig. A. + etwas HCl rotviolett, prächtig blutrot fluoreszierend; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotviolett. — Pt-Salz. Grünmetallglänzende, kurze Prismen aus etwas verd. A. — In der Mutterlauge des Oxims ist eine alkalil. Oxyverb. (bronzeglänzende Wärzchen aus Aceton; Lsg. in konz. H_2SO_4 blau) in geringer Menge vorhanden. — Der (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2482) beschriebene *Oxyrosindon-* (*Naphtosafranol-*) *-äthyläther* ist gleich der Verb. X. unzers. flüchtig; statt der älteren Ammoniumformel dürfte ihm deshalb die Konstitution XII. zuzu-

XI.



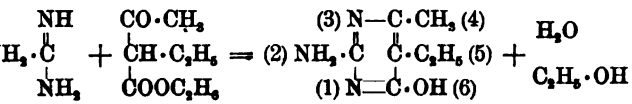
XII.



sprechen sein. — Kondensiert man β-Naphtol u. p-Nitrosophenol nicht mit $ZnCl_2$; sondern durch Schütteln und darauffolgendes $^1/_2$-stünd. Erwärmen mit konz. HCl in Eg., so bildet sich an Stelle von I. ein *Naphtolonaphtophenoxazon*, $C_{26}H_{15}O_2N$. Bronzeglänzende, oberhalb 360° schm. Prismen aus Pyridin + etwas A.; swl. in h. A. mit roter, in Bzl. und Ä. mit braunroter Farbe; in h. Alkalien l. unter Zers. mit grünlichgelber Nuance; Lsg. in konz. H_2SO_4 blaugrün, auf Zusatz von W. violett, dann rot unter Abscheidung brauner Flocken; liefert beim Erhitzen mit Eg. + konz. HCl auf 150—160° β-Naphtol und andere Prodd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1807—15. 20/6. [25/5.] Erlangen.) STELZNER.

M. Padoa, *Neue Untersuchungen über feste Lösungen und über Isomorphismus.* Nach Unterss., besonders von GARELLI und BRUNI, verhalten sich N : und die CN : -Gruppe als isomorphogen in Verbb. mit offener und geschlossener Kette. Vf. suchte festzustellen, ob dieser Isomorphismus auch zwischen heterocyklischen Polyazoverbb. und den entsprechenden homocyklischen Verbb. bestehen bleibt. *Dimethylpyrazin*, durch Dest. eines Gemisches von wasserfreiem Glycerin mit Ammoniumchlorid und -phosphat gewonnen, farblose Fl., F. 15°, Kp. 155°, ergab in dem entsprechenden *p-Xylol* eine nicht sehr starke, aber immerhin deutliche, kryoskopische Anomalie, in Bzl. dagegen z. B. ganz normale Zahlen. *Chinazolin*, *Phtalazin* u. *Chinoxalin* — zur Darst. des letzteren, F. 27°, Kp. 225—226°, wurde o-Nitranilin mit Sn + HCl zu o-Phenylendiamin reduziert und dieses mit der Bisulfitverb. des Glyoxals kondensiert — ergaben in *Naphtalin* geringe Anomalien, in *Diphenyl* dagegen ganz n. Zahlen. Von dem für kryoskopische Bestst. anscheinend geeigneten Chinoxalin wurde noch die kryoskopische Konstante durch Lösen von *p-Nitrotoluol* und *Diphenyl* in demselben bestimmt. *Naphtalin* ergab in Chinoxalin völlig n. Zahlen. *Phenazon* und *Naphtochinoxalin* ergaben in *Phenanthren* ganz n. Zahlen. *Phenylpyrazol* zeigte in Diphenyl u. Naphtalin keine, bezw. sehr schwache Anomalie. — Aus den bisherigen Verss. läfst sich nur der Schluſs ziehen, daſs im allgemeinen die Neigung bei den heterocyklischen Polyazoverbb. und den entsprechenden homocyklischen Verbb. besteht, feste Lsgg. zu bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 391—97. 19/6.) ROTH.

Alfred Byk, *Über einige Derivate des Pyrimidins.* Auf Veranlassung von S. GABRIEL hat der Vf. *Guanidin* mit *Äthylacetessigester* kondensiert und das hierbei entstehende 2-Amino-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin:



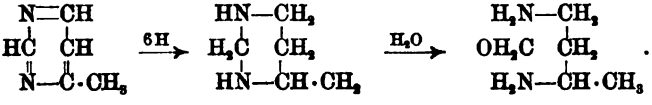
sowie dessen Derivate näher untersucht. — Im Anhange beschreibt er die Reduktion des 4-Methylpyrimidins zu 1,3-Diaminobutan. — I. Darst. des 4-Methyl-5-äthylpyrimidins. Als 8 g Guanidincarbonat mit 14 g Äthylacetessigester und 25 ccm A. 12 Stdn. gekocht wurden, bildeten sich 57% der Theorie an *2-Amino-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin*, $C_7H_{11}ON_3$. Rhombische, an den Enden pyramidenförmig zugespitzte Prismen aus W., die sich bei raschem Erhitzen gegen 285° zers.; ll. in A., Eg., wl. in Ä., Chlf., Lg., Bzl.; l. in Alkalien und Mineralsäuren. — Da die Aminogruppe mit N_2O_3 nicht in Hydroxyl zu verwandeln war, obwohl sich 60% der theoretischen Menge N entwickelten, wurde die Base mit rauchender HCl 24 Stunden auf 180° erhitzt. Das erwartete *2,6-Dioxy-4-methyl-5-äthylpyrimidin*, $C_7H_{10}O_2N_2$, hatte sich dann zu 60% der Theorie gebildet. Spießige Nädelchen aus W., die rasch erhitzt unter teilweiser Zers. bei 230° schm.; unzers. destillierbar; ll. in Ä., Eg., schwerer in Aceton; wl. in Ä., Lg., Chlf., Bzl., l. in konz. HCl, NaOH, Soda u. Ammoniak. — Gab beim Kochen mit $POCl_3$ 77% der theoretischen Menge an *2,6-Dichlor-4-methyl-5-äthylpyrimidin*, $C_7H_8N_2Cl_2$; sternförmige Nädelchen aus Wasser; F. 39°; Kp. 255°; ll. in Bzl., Lg., Chlf., A., Ä.; unl. in verd. HCl und NaOH. — Als das Dichlorderivat 4 Stdn. mit W. + Zinkstaub gekocht worden war, enthielt das Produkt noch etwas Halogen, von welchem es jedoch durch dreistündiges Kochen mit 10%ig. NaOH befreit werden konnte. Das so gewonnene *4-Methyl-5-äthylpyrimidin*, $C_7H_{10}N_2$, riecht chinolinartig und mischt sich mit W., ohne diesem alkal. Rk. zu erteilen. Kp_{758}. 193,5°. — Die Ausbeute an reiner Base betrug nur 17% der Theorie. — Chlorhydrat. Nädelchen; verflüchtigt sich langsam schon bei 100°. — Pt-Salz, $(C_7H_{10}N_2)_2PtCl_4$. Gelbe, zugespitzte Nädelchen, schwärzt sich bei 205° und schm. bei 210—215° unter völliger Zers. — Au-Salz, $C_7H_{10}N_2 \cdot AuCl_3$. Gelbe Nädelchen; F. 104—106°; l. in h. W. — Hg-Salz, $C_7H_{10}N_2 \cdot 2HgCl_2$. Sternförmige Nädelchen; F. 155° unter Braunfärbung.

II. 2-Amino-4-methyl-5-äthyl-6-chlorpyrimidin und seine Derivate. Man erhält die Base $C_7H_{10}N_3Cl$ durch Kochen von 50 g 2-Amino-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin mit 100 g $POCl_3$ bis zu beginnender Dunkelfärbung zu 73% der Theorie. Mkr. verfilzte Nädelchen aus stark verd. A.; F. 156°; unzers. destillierbar; ll. in Ä., Chlf., Eg., zl. in W., A., Bzl.; swl. in Lg. — Pikrat. Gelbe, schief abgeschnittene Stäbchen; F. 192—193°. — Durch zweistündiges Kochen mit Zinkstaub + W. geht die Chlorverb. in *2-Amino-4-methyl-5-äthylpyrimidin*, $C_7H_{11}N_3$, über. Kristalle aus W., Lg., Bzl. oder Essigester; schm. bei 168—169°, sd. bei 250° (764 mm), verflüchtigt sich aber schon bei 110° langsam; sll. in Eg.; ll. in A., Chlf.; wl. in Ä., Aceton. — Chlorhydrat. Flache, blattförmig angeordnete Tafeln. — Pt-Salz. Gelbrote Nädelchen. — Au-Salz. Schief abgeschnittene Stäbchen. — *2,6-Diamino-4-methyl-5-äthylpyrimidin*, $C_7H_{12}N_4$, durch sechsstündiges Erhitzen von 5 g Chlorverb. mit 30 ccm alkoh. NH_3 auf 140° bereitet; Oktaeder aus Bzl. oder Nitrobenzol; F. 161—162°; Kp. ca. 310°; besitzt einen stark zum Husten reizenden, nikotinartigen Geruch; ll. in W., A., Chlf., Eg.; wl. in Ä., Lg. — Chlorhydrat. Quadratische Prismen. — Pt-Salz, $C_7H_{12}N_4 \cdot H_2PtCl_6$. Sechsseitige, gelbe Blättchen; färbt sich gegen 220° und ist bei 250° völlig zers. — *2-Amino-4-methyl-5-äthyl-6-anilinopyrimidin*, $(NH_2)(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5 \cdot NH)C_4N_2$, durch Erhitzen der 6-Chlorverb.

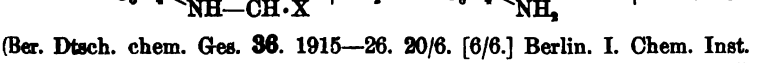
mit Anilin im Xylolbad darstellt; Stäbchen aus Bzl. oder W.; F. 158—159°; unzers. destillierbar; ll. in A., Chlf., Eg.; zl. in Lg., wl. in Ä. — Chlorhydrat. Schief gekreuzte Stäbe. — Durch einstündiges Erhitzen mit alkoh. 2,5-fach norm. KSH-Lsg. auf 100° geht das Chlorderivat in *2-Amino-4-methyl-5-äthyl-6-merkaptopyrimidin*, $C_7H_{11}N_3S$, über; gelbe, zu Büscheln vereinigte, kurze Stäbchen aus viel W.; färbt sich bei 210° dunkel, sintert bei 230° und ist bei 245° zu einer dunkelroten M. geschm.; l. in AA., Eg., Alkali, SS.; kristallisierbar aus W., Aceton, Nitrobenzol oder Essigester; wl. in Bzl., Ä., Chlf., Lg.

III. 2,6-Dichlor-4-methyl-5-äthylpyrimidin u. seine Derivate. Durch 6-stünd. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 100° wandelt sich die schon weiter oben beschriebene Base in *2-Chlor-4-methyl-5-äthyl-6-aminopyrimidin*, $C_7H_{10}N_3Cl$, um. — Die ebenfalls schon erwähnte, isomere 2-Amino-6-chlorverb. entsteht bei dieser Rk. nicht, während SCHLENKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2821; C. **1901**. II. 1047) aus dem analogen 2,6-Dichlor-4,5-dimethylpyrimidin auf dem gleichen Wege beide Isomere — das 2-Chlor-6-aminoderivat allerdings in überwiegender Menge — erhalten hat, und GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2932; C. **99**. II. 1103) angeben, daſs das 2,6-Dichlor-4-methylpyrimidin mit alkoh. NH_3 hauptsächlich 2-Chlor-4-methyl-6-aminopyrimidin liefert. — Das 2-Chlor-4-methyl-5-äthyl-6-aminopyrimidin kristallisiert aus Bzl. in verfilzten Nädelchen, schm. bei 222°, ist unzers. destillierbar und schon bei 130° stark flüchtig; ll. in A., Eg., Chlf., Nitrobenzol, HCl; wl. in W., Ä., Lg. — Durch Erhitzen mit Anilin im Xylolbade geht die Dichlorverb. in *2,6-Dianilino-4-methyl-5-äthylpyrimidin*, $C_{19}H_{20}N_4$, über, welches sich jedoch nicht in reiner Form gewinnen läſst, während das Chlorhydrat, $C_{19}H_{20}N_4 \cdot HCl$, aus Eg. oder sehr viel W. gut kristallisiert. Das nur in Nitrobenzol u. Eg. leichter l. Salz verfärbt sich bei 285° und schm. bei 297° unter Zers. — Von alkoh. KSH wird die Dichlorverb. bei 100° innerhalb 2 Stdn. zu 50% der Theorie in *2,6-Dimerkapto-4-methyl-5-äthylpyrimidin*, $C_7H_{10}N_2S_2$, umgewandelt; gelbe Nadeln aus A., die sich bei 250° dunkel färben und bei 280° geschm. sind; kristallisierbar aus A., Aceton, Eg., Essigester; wl. in W., Ä., Bzl., Chlf., Lg.; l. in NaOH, unl. in HCl.

Anhang: Reduktion von 4-Methylpyrimidin zu 1,3-Diaminopentan. Mit Hilfe des aus Methyluracil nach GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1533; C. **99**. II. 108) besonders leicht zugänglichen *4-Methylpyrimidins* sollte versucht werden, ein sauerstofffreies Pyrimidin völlig zu hydrieren. Die durch energische Reduktion der Base mit sd. A. + Na ausgeführte Probe ergab aber lediglich — wohl unter gleichzeitiger B. von Formaldehyd, bezw. Umwandlungsprodd. desselben — das schon von TAFEL und WEINSCHENK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3381; C. **1901**. I. 101) auf anderem Wege erhaltene *1,3-Diaminopentan:*



Die in diesem Schema gemachte Annahme der intermediären B. eines Hexahydropyrimidinderivats dürfte zutreffend sein, da WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3030) gezeigt hat, daſs die analog konstituierten Tetrahydrochinazoline sich in salzsaurer Lsg. leicht zu o-Benzylendiamin u. Aldehyden aufspalten:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1915—26. 20/6. [6/6.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

M. Siegfried, *Über Peptone*. Mit der Eisenmethode des Vf.'s (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 164; C. **1902**. I. 1237) sind bislang sechs durch enzymatische Spaltung ent-

stehende Peptone isoliert: *Trypsinfibrinpepton α*, $C_{10}H_{17}N_3O_5$, *Trypsinfibrinpepton β*, $C_{11}H_{19}N_3O_5$, *Pepsinfibrinpepton α*, $C_{21}H_{34}N_6O_9$, *Pepsinfibrinpepton β*, $C_{21}H_{36}N_6O_{10}$, *Pepsinglutinpepton*, $C_{22}H_{39}N_7O_{10}$, *Trypsinglutinpepton β*, $C_{19}H_{30}N_6O_9$. Diese Peptone sind sämtlich ausgesprochene SS., ein ähnliches Prod. entsteht auch bei Papayotinverdauung. Als wertvolles Charakterisierungsmittel dieser Verbb. hat sich die Best. des spezifischen Drehungsvermögens bewährt. Bei den beiden Trypsinfibrinpeptonen ergab sich, daſs $[\alpha]_D$ bei wiederholter Umfällung ansteigt, um nach Umfällung aus ganz schwach essigsaurem H_2O den ursprünglichen Wert wieder anzunehmen, auch bei trockenem längerem Aufbewahren stellt sich Drehungszunahme ein. Physikalisch-chemische Unterss. sind im Gange, um zu entscheiden, ob die angegebenen Formeln die wahre Molekulargröſse wiedergeben.

Die Tatsache, daſs bei der Trypsinverdauung von Fibrin zwei Antipeptone entstehen, ist mit KÜHNEs Annahme einer Antigruppe im Proteïnmolekül im Widerspruch, die deshalb in folgender Weise zu modifizieren ist: „Bei der Einw. von Trypsin auf Eiweiſs wird ein Teil desselben leicht unter B. von Aminosäuren und Basen zersetzt; gleichzeitig entstehen tyrosinfreie Peptone, die der weiteren Aufspaltung durch Trypsin hartnäckig widerstehen.“

Das Pepsinpepton α stellt ein oder das Amphopepton im Sinne KÜHNEs dar, es ist eine einheitliche Verb., aus der bei tryptischer Verdauung unter Abspaltung einer (Arginin) oder mehrerer Basen und von Aminosäuren (z. B. des gesamten Tyrosins) die beiden Trypsinpeptone α u. β entstehen. Alle diese Peptone enthalten sehr wahrscheinlich keine Kohlehydratgruppe und auch keinen S; gemeinsam ist allen der Gehalt an Glutaminsäure, der bei der Hydrolyse manifest wird. Dieser, sowie ein event. Asparagingehalt scheint für den Eintritt der Eisenrk. maſsgebend zu sein. Für die prinzipiell verschiedene Wirkungsweise von Trypsin und Pepsin ist schlieſslich die Entstehung der ganz verschiedenen Peptone ein neues Argument. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 259—64. 30/5. [18/4.] Leipzig. Chem. Abteil. d. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Fritz Müller, *Beiträge zur Kenntnis der Antipeptone.* Vf. hat die von M. SIEGFRIED früher aus WITTE-Pepton mit der Eisenmethode dargestellten Antipeptone α und β der Formel $C_{10}H_{17}N_3O_5$ u. $C_{11}H_{19}N_3O_5$ aus KÜHNEs Antialbumid vergeblich darzustellen versucht, sie aber durch vierwöchentliche Trypsinverdauung von Fibrin erhalten. Es hat sich gezeigt, daſs mit 2 Tln. halbgesättigter $(NH_4)_2SO_4$ + 1 Tl. Methylalkohol die voluminösen Eisenndd. erheblich schneller ausgewaschen werden können. Die Fibrinantipeptone zeigen Zus. und Eigenschaften der SIEGFRIEDschen Präparate; gegen Reagenzien verhalten sich beide gleich: Probe von MILLON und MOLISCH negativ, Biuretrk. stark positiv, ebenso die Xanthoproteïnprobe; Ferrocyankalium + Essigsäure, sowie Metaphosphorsäure keine Trübung; $HgCl_2$ und Sublimat leichte Trübungen, Gerbsäure eine in Essigsäure l. Fällung, Phosphorwolframsäure und Bleiessig fällen nur konz. Lagg. Die spez. Drehung von Fibrinantipepton β ist $[\alpha]_D^{20} = -32{,}4°$, die der α-Verb. ist $[\alpha]_D^{20} = -24{,}5°$. Änderung der Konzentration zwischen $^3/_4$ und 2% ist ohne Einfluſs auf die Gröſse der Drehung, die bemerkenswerterweise bei wiederholter Umfällung aus rein wss. Lsg. ansteigt, aber auf Zusatz einer Spur Essigsäure wieder den ursprünglichen Wert annimmt; auch NH_3 erniedrigt die Drehung.

Die Hydrolyse des Antipeptons α mit der neunfachen Menge H_2SO_4 von $33^1/_3$% ergab mit Sicherheit Arginin, Lysin, Glutaminsäure (12%) und vermutlich Asparaginsäure sowie Serin. Antipepton β gibt bei Spaltung mit HCl gleichfalls Arginin.

Bei Zers. mit konz. H_2SO_4 spaltet β-Antipepton 16,1%, α-Antipepton 21,9%.

seines Stickstoffs als NH_3 ab; bei beiden Verbb. macht der Basen-N weniger als 25% des Gesamtstickstoffs aus. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 265—85. 30/5. [18/4.] Leipzig. Chem. Abteil. d. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Curt Borkel, *Über Pepsinfibrinpepton.* In dem von KÜHNE Amphopepton genannten Endprod. hat SIEGFRIED Albumosen nachgewiesen, und dessen Schüler MÜHLE hat daraus mittels der Eisenmethode die als α- u. β-Pepsinpepton zu bezeichnenden Verbb. $C_{21}H_{34}N_6O_9$ und $C_{21}H_{36}N_6O_{10}$ dargestellt. Vf. hat dieselben Substanzen durch dreiwöchentliche Verdauung von 11 kg feuchtem Fibrin (= ca. 2,5 kg Trockensubstanz) mit 20 g Pepsin und 20 l HCl von 0,5% nach SIEGFRIEDS Angaben (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 167; C. **1902**. I. 1237) erhalten, und zwar 157 g trockene α- und 46 g trockene β-Verb.

Von Pepsinpepton α wurden durch fraktionierte A.-Fällung zwei Fraktionen erhalten, die gleiche Zus. ($C_{21}H_{34}N_6O_9$) besafsen, aber bei der Molekulargewichtsbest. durch Gefrierpunktserniedrigung die Werte 515 und 655 ergaben. Ihr spezifisches Drehungsvermögen ist ca. —36,36°. Die Verb. zeigt die folgenden Rkk.: MILLON, Biuret, ADAMKIEWICZ, Xanthoproteïnrk. positiv, MOLISCH schwach angedeutet. Essigsäure + Ferrocyankalium, Bleiessig, Metaphosphorsäure geben keine Fällungen, Gerbsäure einen in viel Essigsäure, Pikrinsäure einen in der Wärme l. Nd., Sublimat nur in kons. Lagg., Phosphorwolframsäure starke Fällung.

Pepsinpepton β hat die Zus. $C_{21}H_{36}N_6O_{10}$, es ergibt das Mol.-Gew. 389 bis 437, das mit der Formel nicht im Einklang steht. Verschiedene Fraktionen zeigen ein etwas schwankendes Drehungsvermögen ($[\alpha]_D^{20}$ = —20,17 bis —24,33°). Die Rkk. sind ganz die gleichen wie die der α-Verb. — Bei längerem Aufbewahren und schneller durch Erhitzen auf 100° geht die β-Verb. aller Wahrscheinlichkeit nach in die α-Form über.

Die tryptische Verdauung des Pepsinpeptons α ergab, dafs unter Abspaltung von Arginin u. Tyrosin α- u. β-Antipepton entstehen, während andere Mono- oder Diaminosäuren nicht nachgewiesen werden konnten. Da aus dem α-Pepsinpepton die beiden Antipeptone hervorgehen, mufs ersteres mindestens zwei Antigruppen im KÜHNE'schen Sinne enthalten. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 289 bis 319. 30/5. [18/4.] Leipzig. Chem. Abteil. d. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Fr. Kutscher u. **Goswin Zickgraf**, *Die Bildung von Guanidin bei Oxydation von Leim mit Permanganaten.* LOSSENS Angabe aus dem Jahre 1880, dafs Permanganatoxydation von Eiweifs Guanidin ergibt, hat POMMERENING (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 561; C. **1902**. I. 534) bestritten. KUTSCHER und BÉNECH haben nun früher durch Oxydation von Arginin mit Ba-Permanganat reichlich Guanidin erhalten und nunmehr durch energische Oxydation von Leimlsg. in der Siedehitze mit demselben Mangansalz oder mit Calciumpermanganat gleichfalls isolieren können, und zwar als Pikrat. Da Gelatine ca. 8% Arginin enthält, entspricht die dargestellte Menge 63% der berechneten Quantität, indem aus 10 g Gelatine 0,75 g Guanidinpikrat resultierten. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **38**. 624—29. 11/6. [28/5.] Marburg. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Über den Mechanismus der Versuckerung des Mannane des Corroso durch die Seminase der Luzerne.* Im Gegensatz zum Phoenix canariensis wird von den Mannanen des Sameneiweifses von Phytelephas macrocarpa (Corrozo) durch die Seminase direkt nur ein sehr geringer Teil hydro-

lysiert (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1145; C. **1903**. I. 1406). Vff. haben nunmehr die Einw. der Seminase auf ungekochten und vorher auf 100° erhitzten Corrozo vergleichsweise studiert und konstatiert, dafs der ungekochte Corrozo ein l. Ferment enthält, welches in Übereinstimmung mit der Theorie der successiven Fermentwirkungen die Seminase ergänzt und vor dieser in Wirksamkeit tritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1404—6. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

Emm. Pozzi-Escot, *Die reduzierenden Enzyme.* Die reduzierenden Enzyme, besonders das Philothion, sind von DE REY-PAILHADE entdeckt u. aufser von diesem nur vom Vf. zum Gegenstand ausgedehnter Unterss. gemacht worden. In der vorliegenden Abhandlung werden die an verschiedenen Orten publizierten Resultate und die für die physiologische Bedeutung der Reduktasen sich ergebenden Gesichtspunkte zusammenfassend erörtert. (Vergl. dazu DE REY-PAILHADE, C. **88**. 1085; **89**. I. 439; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **3**. 171; [3] **17**. 756; **23**. 666; C. **90**. I. 682; **97**. II. 595; **1900**. II. 729; POZZI-ESCOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 66. 479; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 280. 346. 459. 557; Ann. Chim. anal. appl. **7**. 210. 260; C. **1902**. I. 769. 1067. 1243; II. 137. 142. 305. 540.) (Amer. Chem. J. **29**. 517—63. Juni.) ALEXANDER.

Th. Bokorny, *Zur Frage der Kohlensäureassimilation in grünen Pflanzen.* (Chem.-Ztg. **27**. 525—27. 3/6. — C. **1903**. I. 1033.) WOY.

G. André, *Über die Ernährung der ihrer Kotyledonen beraubten Pflanzen.* Vf. hat seine früheren Unterss. über den Beginn der Keimung (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1011. 1229; C. **1902**. I. 215. 320) in der Weise vervollständigt, dafs er von frisch ausgesäten spanischen Bohnen möglichst bald (am 12. Tage) die Kotyledonen entfernte und die Folgen dieses Eingriffs studierte. Die sichtbare Wirkung der Kotyledonenabtrennung war eine augenfällige Wachstumsverzögerung. Die von den Kotyledonen getrennten Pflänzchen nahmen in 14 Tagen pro 100 Trockeneinheiten nur um 51,54 g (davon 8,599 g Mineralsubstanz) zu, während die Kontrollpflänzchen eine Zunahme von 129,17 g (davon 18,986 g Mineralsubstanz) zeigten. Die Assimilationstätigkeit ist also bei den Pflanzen, welche die Kotyledonen behalten haben, eine leichtere. In der Aufnahme von N und P_2O_5 liefs sich Ähnliches beobachten. Die Zunahme an N betrug im ersteren Fall (Pflanzen ohne Kotyledonen) nur 1,542 g, im letzteren dagegen 4,147 g, die an P_2O_5 0,568 g, bezw. 1,103 g. Das Verhältnis zwischen N und P_2O_5 blieb jedoch bei beiden annähernd das gleiche. Die Zunahme an Kalk betrug 1,930, bezw. 3,599 g. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1401—4. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Donzé und **E. Lambling**, *Über die Gröfse des „nicht bestimmten Organischen" im normalen Harn.* Vff. haben versucht, die Menge der Extraktivstoffe, des sog. „nicht bestimmten Organischen" des Harns möglichst genau zu ermitteln. Sie fanden bei acht Harnproben, nach Best. der D., der Trockensubstanz, der Gesamtmenge der Mineralstoffe und organischen Substanz, des Gesamt-N, des Harnstoffs, der Harnsäure, der Xanthinbasen, des Kreatinins und des NH_3 pro Harn von 24 Stunden 6,9—19,2 g (Mittel: 12 g) Extraktivstoffe = 16,7—34,1% der Gesamtmenge der organischen Substanz. — Die Menge der Extraktivstoffe ist also bedeutend gröfser, als man gewöhnlich annimmt. Als N-Substanzen des „nicht bestimmten Organischen" (0,64—1,33 g, im Mittel 0,92 g N = 2,56—8,37% des Gesamt-N) kämen nach Ansicht der Vff. Aminosäuren und hauptsächlich *Oxyproteïnsäure* in Betracht, während die N-freien Substanzen neben einer geringen Menge von n. Glucose aus Isomaltose und tierischem Gummi (LANDWEHR) bestehen dürften. (Journ. de

Physiol. et de Pathol. gén. **5**. 225—37. März. Lille. Lab. f. org. u. physiol. Chem. d. med. Fak.; Sep. v. d. Vff.) DÜSTERBEHN.

Th. Richard Krüger, *Zur Kenntnis der tryptischen Verdauung des Leims.* Das nach SIEGFRIEDs Eisenmethode dargestellte Trypsinglutinpepton β hat gleich allen durch Enzyme aus Proteïnstoffen gebildeten Peptonen Säurecharakter. Die Analysen der Verb. wie ihres Zn-Salzes führen zur Formel $C_{19}H_{30}N_6O_9$, das Mol.-Gew. (866—946) ist annähernd doppelt so groſs, als die angegebene Zus. verlangt; die spez. Drehung ist in 2—3,5%iger Lsg. $[\alpha]_D^{20} = -100{,}8°$. Die Rkk. dieses Peptons sind die gleichen wie beim Trypsinfibrinpepton. — Neben dieser Verb. scheinen andere Peptone bei der Trypsinverdauung des Leims zu entstehen; für eines derselben gibt Vf. unter Vorbehalt die Formel $C_{15}H_{23}N_5O_8$ und $[\alpha]_D^{20} = -64{,}4$ bis $-64{,}2°$ an. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 320—22. 30/5. [18/4.] Leipzig. Chem. Abteil. d. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Vahlen, *Über Leuchtgasvergiftung.* Gegen die von VAHLEN u. FERCHLAND (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 106; C. **1902**. II. 436) gemachte Angabe, daſs Leuchtgas auſserordentlich viel giftiger sei, als seinem CO-Gehalte entspricht, hat KUNKEL im wesentlichen die Versuchsanordnung betreffende Einwände erhoben. Vf. widerlegt diese Einwände und zeigt an der Hand einiger neuer Verss., daſs auch allen anderen etwaigen Bedenken gegenüber der Satz von VAHLEN und FERCHLAND zu Recht bestehen bleibt, wonach Leuchtgas für Frösche giftiger ist, als selbst reines CO. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **49**. 245—65. 4/6. Halle a. S. Pharm. Inst.) BURIAN.

K. v. Buchka, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1902. (Chem.-Ztg. **27**. 515—21. 30/5.) WOY.

G. Paris und **F. Roncali**, *Die Weine des südlichen Italiens.* Vff. geben eine ausführliche Beschreibung der von ihnen untersuchten Weine nach Herkunft, Zus. etc. unter genauer Angabe der benutzten Analysenmethoden. Die analytischen Ergebnisse von den 129 Weinproben sind in zahlreichen Tabellen niedergelegt. Vff. empfehlen die Verwendung von Phosphatdüngern u. überhaupt die Vermehrung des Phosphorgehaltes im Wein. (Staz. sperim. agrar. ital. **36**. 171—97. 6/6. Avellino. Chem. Lab. Önolog. Vers.-Station.) ROTH.

Armand Gautier und **G. Halphen**, *Wechselseitige Veränderungen bei der Alkoholbildung in den zuckerhaltigen, gärenden Säften. Unterscheidung der mit Alkohol versetzten Moste oder Mistellen und der Likörweine.* Vff. haben nach charakteristischen Unterscheidungsmerkmalen zwischen einer natürlich vergorenen und einer künstlich mit A. versetzten Fl. gesucht. Zu diesem Zweck bereiteten sie sich aus weiſsen Claret-, Aramon- und Carignan-Trauben je einen alkoholisierten Most (Mistelle), Likörwein und vollständig ausgegorenen Wein in der Weise, daſs sie den frisch ausgepreſsten Traubensaft sofort bis zu 15% mit A. versetzten, bezw. nur die Hälfte des Zuckers vergären lieſsen und dann durch Alkoholzusatz bis auf 15% die Gärung unterbrachen oder schlieſslich die Gärung völlig zu Ende führten. Untersucht wurden die Veränderungen in den N-Verbb., in der Acidität, in der Zus. des Zuckers und im Glyceringehalt. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Bereits zu Beginn der Gärung verschwindet der ammoniakalische N fast voll-

ständig. Der organische, basische N nimmt zu oder bleibt nahezu konstant, der Albuminoid-N zeigt keine merklichen Schwankungen, der Gesamt-N nimmt ab. Der Gehalt an flüchtigen SS. nimmt von Beginn der Gärung an fortlaufend zu. Das Steigen dieser Acidität, welche im Traubensaft (nach der Vakuummethode bestimmt) stets unter 0,1 g pro l (als H_2SO_4 berechnet) bleibt, über 0,15 g hinaus, ist zusammen mit dem fast vollständigen Verschwinden des ammoniakalischen N das beste Charakteristikum für gegorene Fll. Im Traubensaft ist eine geringe Menge cyklischer und acyklischer organischer Basen enthalten, die mit fortschreitender Gärung zunimmt. Glycerin findet sich im Traubensaft in Spuren; bei regelrechter Gärung nimmt die Glycerinmenge proportional der Alkoholproduktion zu. Gemische von Most mit ausgegorenem Wein enthalten über 0,5 mg ammoniakalischen N und über 0,1 g flüchtige SS. pro l, ferner Glucose und Lävulose annähernd im gleichen Mengenverhältnis. In den Likörweinen erreicht der Gehalt an ammoniakalischem N 0,010 g pro l nicht, während der Gehalt an flüchtigen SS. 0,1 g übersteigt, und das Verhältnis von Glucose und Lävulose ein ungleiches ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1373—79. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

Varges, *Über Milchfleischextrakt Dr. Eberhards.* Vf. bespricht die Herst. und Eigenschaften des EBERHARDschen Milchfleischextraktes (DRP. Nr. 129505, 129506 und 135243 von EBERHARD & MIERISCH). Das fertige Extrakt besafs folgende Zus.: W.: 28,60%, N-Substanz: 34,01% (darunter NH_3: 0,25%, Albumosen: 0,80%, Xanthin: 0,65%, Kreatinin: 0%), Mineralstoffe: 17,59%, N-freie Extraktivstoffe: 19,80%, Fett: 0%. Die Asche enthielt 44,96% Kali und 36,56% Phosphorsäure. (Pharm. Centr.-H. **44**. 343—47. 11/6. Dresden.) DÜSTERBEHN.

A. Wangerin, *Chemische Untersuchung des langen Pfeffers.* Bei der Unters. der Droge erhielt Vf. im Mittel folgende Werte: W.: 10,50%, äth. Öl: 0,90%, Piperidin: 0,19%, Piperin: 6,20%, Eiweifs: 8,81%, Fett: 6,70%, l. Kohlehydrate: 4,19%, Stärke: 38,80%, Holzfaser: 9,90%, Asche: 7,15%, N-freie Extraktivstoffe (Rest): 6,66%. Das alkoh. Extrakt betrug 10,8—11%, das äth. 6,6—6,8%. Die Asche enthielt u. a. Mangan. Das äth. Öl ist eine klare, schwach gelblich bis grünlich gelb gefärbte, ziemlich dickflüssige Fl., Kp. 250—300° unter teilweiser Zers., Kp. der Hauptfraktion 264—280°, sd. auch im Vakuum nicht unzers., D^{15}. 0,8841, linksdrehend, Geruch milde, jedoch lange anhaftend, Geschmack bitter aromatisch, hinterher kratzend. Zus. (im Mittel): 85,20% C, 12,68% H, 2,12% O; Aldehyde und Phenoläther sind nicht vorhanden, die Ggw. von Kadinen ist wahrscheinlich. (Pharm. Ztg. **48**. 453—54. 6/6. Halle. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Teyxeira und **F. Bimbi**, *Bericht des städtischen Laboratoriums von Perugia über die Jahre 1900—1902.* Mittel zur Verhinderung des Säuerns von Teig bestanden teils aus Natriumdicarbonat, Borax und Naphtolgelb S, teils enthielten sie Natriumsalicylat oder Alaun. Ein Weinklärmittel bestand aus Fischleim, Tonerdesulfat und KF. Eine Tongefäfsglasur enthielt 30% Pb. Die Prüfung der Geschirre auf bleihaltige Glasuren oder verzinnter Kupfergefäfse durch 24stündige Behandlung mit 1%ig. Essigsäure, wie sie in Italien vorgeschrieben ist, wird als ungenügend und dafür die Wiedereinführung eines $^1/_2$stündigen Kochens mit 4%ig. Essigsäure als dringend wünschenswert erklärt. (Rev. intern. falsific. **16**. 54—57. Mai-Juni. 30/4. Perugia.) WOY.

A. Bonn, *Bericht des städtischen Laboratoriums von Lille über das Jahr 1902.* Für Milch wird ein Mindestfettgehalt von 2,5% verlangt. Die für die städtische Kinder-Bewahranstalt gelieferte Milch hatte im Durchschnitt der einzelnen Monate 3,72—4,32% Fett, die geringste Probe hatte 2,80% Fett. In Würsten wurde mehr-

fach Pferdefleisch nach der Methode BRÄUTIGAM und EDELMANN in ihrer Modifikation von JEAN nachgewiesen. Diese Methode wird als sehr gut brauchbar bezeichnet. (Rev. intern. falsific. **16**. 58—60. Mai—Juni.) WOY.

Pharmazeutische Chemie.

E. Beuttner, *Wertbestimmung von Cortex cinchonae.* Die vom D. A. B. IV. vorgeschriebene Methode zur Best. des Alkaloidgehalts der Chinarinde ist nach den Erfahrungen des Vf.s nur dann brauchbar, wenn der Alkaloidgehalt unter 5,5% bleibt, sie ist dagegen für die Best. alkaloidreicherer deswegen völlig wertlos, weil während der dreistündigen Maceration Alkaloid auskristallisiert, und infolge dessen die Resultate zu niedrig ausfallen. Das Gleiche gilt, wenn auch in geringerem Maße, für die KELLERsche Methode. Nachdem sich auch Gemische von 3 Tln. Ä. mit 2 Tln. Chlf. selbst in der doppelten Menge als unbrauchbar erwiesen hatten, benutzte Vf. reines Chlf. zur Extraktion und gelangte schließlich zu folgendem Verf.: 7 g Chinarindenpulver übergießt man in einer 200 ccm-Arzneiflasche mit 55 g Chlf., versetzt die Mischung mit 5 g 10%ig. Natronlauge und schüttelt sie während 3 Stdn. häufig um. Hierauf fügt man 85 g Ä. und nach tüchtigem Umschütteln noch 3 g Tragantpulver und so viel W. zu (10—20 g), daß sich das Rindenpulver beim kräftigen Schütteln zusammenballt. Das Ä.-Chlf.-Gemisch gießt man sogleich in ein Arzneiglas ab, schüttelt es mit 2 g W. u. 1 Tropfen 10%ig. Natronlauge u. darauf mit 3 g Tragantpulver durch. 100 g der vollständig klaren Ä.-Chlf.-Lsg. filtriert man durch einen Wattebausch in einen Scheidetrichter — der Rest der Lsg. dient zur Ausführung der Thalleiochinrk. —, setzt 15 ccm $^1/_{10}$-n. HCl und 5 ccm W. zu, schüttelt die Mischung einige Minuten kräftig durch, filtriert die saure Fl. durch ein kleines, mit W. angefeuchtetes Filter in einen 200 ccm-Kolben, wäscht die Ä.-Chlf.-Lsg. dreimal mit je 10 ccm W. nach, filtriert diese Auszüge durch das gleiche Filter, wäscht es mit W. aus und titriert das gesamte Filtrat mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge in Ggw. von Hämatoxylin. Es sollen nicht mehr als 6,8 ccm Natronlauge verbraucht werden. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **41**. 265—71. 6/6. Basel.) DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Wertbestimmung der narkotischen Extrakte in chemischer u. pharmakologischer Hinsicht.* Ausgehend von der Überlegung, daß bei den galenischen Präparaten die Ermittlung des Gehalts an starkwirkenden Bestandteilen für die Wertbest. allein nicht genügt, sondern daß auch die indifferenten, aber keineswegs unwirksamen Bestandteile der Droge berückstichtigt werden müssen, hat Vf. eine Methode ausgearbeitet, welche beim *Belladonnaextrakt* die Best. des Tannins und der organischen SS. ermöglichen soll. — Zur Best. des Gerbstoffgehalts löst man 5 g Extrakt in 20 ccm W., filtriert die Lsg. unter Nachwaschen mit 10 ccm W., trägt in das Filtrat 20 g Ammoniumsulfat ein, filtriert den Nd. von Gerbstoff u. Extraktivstoffen ab, wäscht ihn mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlsg. nach u. kocht ihn mit 90%ig. A. aus, wodurch der Gerbstoff in Lsg. gebracht und zum großen Teil von den Extraktivstoffen getrennt wird. Die alkoh. Lsg. dunstet man auf dem Wasserbade ein, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt. Hierauf zieht man den Rückstand mit warmen Wasser aus, verdünnt die Lösung auf 1000 ccm, versetzt 10 ccm der Fl. mit 20 ccm 20%ig. H_2SO_4 und titriert sie mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ in der Weise, daß man sie mit 10 ccm der $KMnO_4$-Lsg. 5 Min. kocht, die dann noch vorhandene Rotfärbung mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. Oxalsäure wegnimmt und mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ bis zur bleibenden Rotfärbung zurücktitriert. Vf. bezeichnet mit *Permanganatzahl* diejenige Zahl, welche angibt, wie viel mg $KMnO_4$

nötig sind, um den aus 1 g Extrakt auf vorstehend beschriebene Weise erhaltenen Gerbstoff zu oxydieren.

Das Filtrat des Ammoniumsulfatnd. wird in der Weise zur Best. des Säuregehalts benutzt, dafs es mit 20 ccm 20%ig. H_2SO_4 angesäuert und viermal mit je 15 ccm Ä. ausgeschüttelt wird, worauf die äth. Lsg. filtriert und nach Zusatz von 100 ccm W. in Ggw. von Phenolphtaleïn titriert wird. — Bei der Unters. einer Reihe von Belladonnaextrakten zeigte es sich, dafs der Säuregehalt bei allen nahezu der gleiche war (für 1 g Extrakt 0,016—0,024 g KOH), dafs aber hinsichtlich der Permanganatzahl erhebliche Verschiedenheiten (81—256) sich beobachten liefsen.

Die Best. des Alkaloidgehalts nach dem Verf. des D. A. B. IV. liefert unsichere Resultate (vgl. MERCK, Jahresb. **1900**; C. **1901**. I. 754). Vf. schlägt infolge dessen nachstehende Methode vor. 2 g Extrakt löst man in 50 g W., versetzt die Lsg. mit 10 ccm 10%ig. H_2SO_4 und 5 ccm Kaliumwismutjodidlsg., filtriert den Nd., der frei von Ammoniumsalzen ist, ab, wäscht ihn zweimal mit je 5 ccm 10%ig. H_2SO_4 nach und bringt ihn samt Filter in einen weithalsigen Schüttelcylinder. Man gibt jetzt 0,3 g schwefligsaures Na (zur Vermeidung der Einw. des sekundär entstehenden unterjodigsauren Na auf das Alkaloid) und 30 ccm 15%ig. Natronlauge und nach dem Umschütteln 15 g NaCl und 100 ccm Ä. hinzu u. läfst unter häufigem Umschütteln 3 Stdn. stehen. 50 ccm der äth. Lsg. werden sodann in üblicher Weise in Ggw. von Jodeosin titriert und unter Benutzung des Faktors 0,289 der Gehalt an Hyoscyamin, Atropin, Scopolamin und flüchtigen Alkaloiden ermittelt. Sollen letztere nicht mit bestimmt werden, so mufs man die 50 ccm äth. Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne dampfen, den Rückstand bis zum Verschwinden des narkotischen Geruchs (einige Min.) erwärmen, in etwas A. wieder lösen u. die Lsg. nach dem Verdünnen mit Ä. titrieren. (Apoth.-Ztg. **18**. 389—91. 10/6. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten.* *Herudin* nennt FR. FRANZ den die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteil des Blutegels, welcher aus dem Extrakt der Köpfe und Schlundringe gesunder Blutegel hergestellt wird, bräunliche, in W. sll., in A. und Ä. unl. Lamellen oder lockere MM. bildet und wahrscheinlich eine den Peptonen ähnliche Albumose ist. — *Sanosin* (S. 137) besteht aus den gepulverten Blättern der in Australien einheimischen Eucalyptus maculata citriodora, dem äth. Öl der Blätter und Wurzeln dieser Pflanze, sublimiertem S und Holzkohle. Das Gemisch wird in einem geschlossenen Raum verbrannt und der Dampf eingeatmet. (Pharm. Ztg. **48**. 474—75. 13/6.) DÜSTERBEHN.

C. Strzyzowski, *Über die chemische Zusammensetzung des Chologens.* Die nach R. GLASERS Vorschrift von dem physiol.-chem. Lab. HUGO ROSENBERG, Rerlin, hergestellten Chologentabletten enthalten pro Stück (0,1 g schwer): Nr. 1: 0,0054 g Hg_2Cl_2 und ca. 0,01 g Podophyllin, Nr. 2: 0,0023 g Hg_2Cl_2 und ca. 0,006 g Podophyllin, Nr. 3: 0,0025 g Hg_2Cl_2, ca. 0,003 g Kampfer und ca. 0,005 g Podophyllin. Als Vehikel diente stets Süfsholzpulver. Die von GLASER angegebenen aromatischen Zusätze von Kümmel- und Melissenöl konnten in keinem Fall mit Sicherheit nachgewiesen werden. (Pharm. Post **36**. 297. 24/5. Lausanne. Lab. f. physiol. Chem. d. med. Fak.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

G. Lunge, *Über das Verhalten von salpetriger Säure gegen Methylorange.* Nach den Mitteilungen von ARNDT (Z. anal. Ch. **41**. 360; C. **1902**. II. 712) und WEGNER (Z. anal. Ch. **42**. 156; C. **1903**. I. 1433) hat es den Anschein, als verhielte sich die

salpetrige S. gegenüber Methylorange wie eine schwache S., welche Methylorange nicht röte. Diese Beobachtungen sind aber nur dadurch zu stande gekommen, daſs Methylorange leicht durch N_2O_3 zerstört wird. Arbeitet man unter Verhältnissen, welche eine derartige Zers. des Indikators vermeiden lassen, so verhält sich N_2O_3 gegen Methylorange wie eine starke Mineralsäure, was Vf. von jeher behauptet hat und wiederum durch Verss. erweist. (Z. f. angew. Ch. **16**. 509—11. 2/6.) Woy.

Fritz v. Konek, *Schwefelbestimmungsverfahren „Rapid"; eine neue expedite und einfache quantitative Methode zur Ermittlung des Schwefelgehaltes in Kohlen, Erdölen, Bitumen und ähnlichen Körpern, sowie in organischen Verbindungen überhaupt.* Das Parrsche Na_2O_2-Kalorimeter kann dazu benutzt werden, im Zersetzungsrückstand den Schwefel der verbrannten Substanz aus der gebildeten H_2SO_4 quantitativ zu bestimmen. Man zersetzt das überschüssige Na_2O_2 durch W., spült Deckel und Kalorimetergefäſs quantitativ in ein Becherglas über, filtriert event. von unzersetzter Kohle ab und fällt SO_3 als $BaSO_4$. Das Verf. verspricht auch in der wissenschaftlichen organischen Analyse von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein. Die Halogene lassen sich nach den bisherigen Erfahrungen infolge B. von Chloraten, Jodaten etc. nicht einfach bestimmen. (Z. f. angew. Ch. **16**. 516—20. 2/6. Budapest. Chem. Reichsanstalt u. Zentralvers.-Stat.) Woy.

John Marshall und **Leon A. Ryan**, *Das Zurückhalten von Arsen durch Tierkohle.* Vff. bestätigen die Beobachtungen von Edward R. Noyes, wonach Tierkohle eine beträchtliche Menge von Arsen zurückhalten kann. Eine wss. Lsg. von arseniger S., die 0,01485% As_2O_3 enthielt, verlor beim Filtrieren durch Tierkohle 64,3%, eine solche, die 0,11324% enthielt (auf je 3000 ccm Fl. 789,4, bezw. 763,7 g Tierkohle) 39,02%. 1 g Tierkohle hielt im ersteren Fall 0,0006, im letzteren Fall 0,00278 g As_2O_3 zurück. (Amer. Journ. Pharm. **75**. 251—53. Juli. Univ. v. Pennsylvania.) Düsterbehn.

M. E. Heiberg, *Quantitative, elektrolytische Thalliumbestimmung als Oxyd durch anodische Ausfällung.* Bisher gab es noch keine elektrolytische Methode zur quantitativen Abscheidung des Thalliums, eine von Neumann ausgearbeitete, beruht auf kathodischer Abscheidung, und bestimmt das Metall indirekt aus der Menge des bei der Auflösung entwickelten Wasserstoffs. Dem Vf. ist es gelungen, das Tl aus schwefelsaurer Lsg., die einige ccm Aceton enthält, als an der Anode festhaftendes Oxyd auszufällen, das sich gut trocknen und wägen läſst. Man verfährt so: „0,2—1,0 g Sulfat wird in mattierter Platinschale in 80—100 ccm W. gelöst, mit 2—6 ccm n. H_2SO_4 und 5—10 ccm Aceton versetzt und so elektrolysiert, daſs die Schale Anode, eine Platinscheibe Kathode ist. Die Spannung darf zwischen 1,7—2,3 Volt variieren." Eine starke anodische Gasentw. ist zu vermeiden. Die Stromstärke beträgt 0,02—0,05, die Temperatur 50—55°. In der Endrk. darf ½ ccm vom Elektrolyten mit 3—5 ccm 5% KJ-Lsg. keine Opaleszenz zeigen. Dann wird die Schale entleert, mehreremale mit W, zweimal mit A., einmal mit Ä. ausgespült u. bei 160—165° in Trockenschrank 20 Min. lang getrocknet. Nach dem Abkühlen wird Tl_2O_3 gewogen. — Die angegebene Menge Sulfat genügt, da ½ g etwa 7—10 Stdn. beansprucht. Alkalisulfat darf zugesetzt, doch muſs dann sorgfältig gewaschen werden. Die Lsg. muſs sauer sein, da sonst nach kurzem Stromdurchgang Hydroxyd in der Lsg. ausfällt, und falls keine genügende Menge H^+-Ionen zur Kathode diffundieren, Tl als solches dort niedergeschlagen wird. Aus demselben Grunde muſs zu hohe Klemmenspannung vermieden werden. Zu viel S. ist zu vermeiden, weil das Oxyd nicht ganz unl. ist, und die angegebene Menge genügt, auch wenn im Anfang etwas (sich später lösendes) Tl auftritt. Bei zu ge-

ringen Acetonmengen, die von der Zeit abhängen, wird das Oxyd nicht glatt und festhaftend. In mehr als 100 ccm Fl. läßt sich die Endrk. mit KJ nicht scharf erkennen, die unter den gegebenen Bedingungen 0,00001206 g Tl in 1 ccm nachzuweisen erlaubt. Bei zu hoher Temperatur treten leicht störende Gasbläschen auf. Wenn der Stand der Fl. nicht konstant gehalten wird, findet leicht beim Wiederbenetzen Abblättern statt. Mit einem schon von KAEPPELS angegebenen Wasserzulauf kann man diese Fehlerquelle leicht beseitigen. Das ausgeschiedene Oxyd hat Sepiafarbe und haftet so fest, daſs es mit Fließpapier getrocknet werden kann. Beim Trocknen erhält man nur Gewichtskonstanz, wenn man einen Trockenschrank benutzt, in den die Verbrennungsgase (SO_2,CO_2) nicht eindringen können, oder nach des Vf.s Angabe arbeitet. Die mitgeteilten Resultate sind den nach NEUMANN gefundenen gleichwertig. Das Oxyd löst sich in HCl ohne Cl-Entw., die Lsg. enthält zum gröſsten Teil dreiwertiges Tl. (Z. anorg. Ch. **35**. 347—74. 20/6. [3/5.] Kopenhagen. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Richard Willstätter, *Notiz über ein Verfahren zur Trennung von Gold und Platin.* Wie bereits im amerikanischen Patent Nr. 440143 und im englischen Patent Nr. 14357 (vgl. OPIFICIUS, Chem.-Ztg. **1891**. 333) bemerkt ist, löst sich Goldchlorid sehr leicht, Platinchlorid aber gar nicht in Ä. — Dieses verschiedene Verhalten der beiden SS. läſst sich, wie Vf. zeigt, gut zu einer quantitativen Trennung des Au vom Pt verwerten; es kann aber auch zur Prüfung der beiden Chloride auf ihre Reinheit u. zur Gewinnung reiner Chlorhydrate von Basen aus ihren Golddoppelsalzen dienen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1830. 20/6. [25/5.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Leidié und **Quennessen**, *Über die qualitative und quantitative Analyse des Osmiumiridiums.* Die von den Vff. ausgearbeitete Methode beruht auf der Einw. von schm. Na_2O_2 auf die Platinmetalle (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 179; C. **1902**. I. 907) und auf den Eigenschaften der Doppelnitrite dieser Metalle (LEIDIÉ, C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 888; C. **1901**. I. 64). — Zerlegung des Osmiumiridiums: Man trägt in 10 g schm. NaOH portionsweise ein Gemisch von 40 g Na_2O_2 und 10 g zuvor durch Zn fein verteiltes Osmiumiridium ein, erhält die M. $^1/_2$ Stunde lang in halbgeschmolzenem Zustande, trägt sie nach dem Erkalten allmählich in 1 l W. ein, filtriert den Nd. ab und wäscht ihn mit verd. Natriumhypochloritlsg. aus. In Lsg. befinden sich das Os, Ru und der gröſste Teil des Ir. — Trennung des Os und Ru: Man leitet durch die alkal. Fl., die mit 3 hintereinander geschalteten, zu $^2/_3$ mit verd. HCl (1 + 2) gefüllten Vorlagen verbunden ist, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 70° Chlor, wodurch Os und Ru als Peroxyde verflüchtigt werden, während Ir als Sesquichlorid in der stets alkal. zu erhaltenden Fl. gel. bleibt. Den Inhalt der drei Vorlagen erhitzt man von neuem in einem Luftstrom auf 70° und leitet das abdestillierende OsO_4 in drei Vorlagen, die mit 12%ig., 2% A. enthaltender Natronlauge gefüllt sind, von der es als Osmiat gel. wird. Das RuO_4 verwandelt sich unter dem Einfluſs der HCl in Sesquichlorid. — Trennung des Ir: Man säuert die alkal. Lsg. des Ir_2Cl_6 (s. o.) mit HCl an, löst den ungel. gebliebenen Teil der Na_2O_2-Schmelze in verd. h. HCl, vereinigt beide Lsgg., entfernt die fremden Metalle unter gleichzeitiger Überführung des Ir in gel. bleibendes Iridiumdoppelnitrit durch aufeinanderfolgende Zusätze von Natriumnitrit und Soda, verwandelt das Iridiumdoppelnitrit durch HCl in Chloriridat und fällt den gröſsten Teil des NaCl durch Einleiten von HCl-Gas aus.

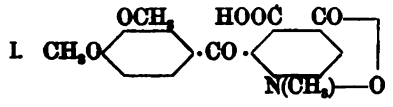
Best. der Metalle. Osmium: Man fällt aus der alkal. Natriumosmiatlsg. das Os durch Aluminiumstreifen aus, sammelt es über Asbest, wäscht es anfangs mit W., später mit 5%ig. H_2SO_4 aus, trocknet und glüht es im H-Strom, läſst es

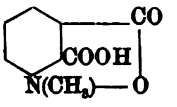
in diesem Gas erkalten und wägt. — Ruthenium: Die salzsaure Lsg. des Rutheniumsesquichlorids dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand in W. auf und fällt aus dieser Lsg. das Ru durch Mg-Streifen aus. Man wäscht mit 5%ig. H_2SO_4, glüht im H-Strom, läfst im CO_2-Strom erkalten und wägt. — Iridium: Wird wie das Ru bestimmt. — Das auf diese Weise analysierte Osmiumiridium verschiedener Herkunft enthielt, wenn es vom Platinerz befreit war, stets nur vier Metalle, nämlich Os, Ru, Ir und Fe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1399—1401. [8/6*.].)
DÜSTERBEHN.

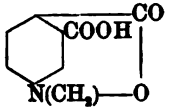
Manget und **Marion**, *Ein Reagens auf Aldehyde.* Amidol, d. i. Diamidophenol, gibt mit der Lsg. eines Aldehyds in A., Ä. oder W. geschüttelt in wenigen Minuten eine Gelbfärbung. Noch schärfer wird die Färbung bei Benutzung von w. Milch als Lösungsmittel, auf welche man nur einige Kristalle aufzustreuen braucht. Die Rk. wurde erhalten mit Äthyl-, Formyl-, Anis-, Benzyl-, Cumin-, Salicyl-, Vanillinaldehyd und Piperonal, nicht dagegen mit Valeraldehyd und Glucose. Man vgl. Ann. Chim. anal. appl. **8**. 83; C. **1903**. I. 895. (Ann. Chim. anal. appl. **8**. 207—8. 15/6.)
WOY.

Fritz Müller, *Über die Verwendung von Magnesia usta zur Bestimmung des Amidstickstoffs.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs die Magnesia des Handels stets Carbonat enthält, das bei der Dest. CO_2 abspaltet u. ins Destillat liefert. Ammoniakfreie Magnesia braucht vor der Benutzung nicht geglüht zu werden, da $MgCO_3$ hierbei doch nicht gespalten wird, doch ist es erforderlich, die Vorlage vor der Titration zur Vertreibung der absorbierten CO_2 zu kochen. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 286—88. 30/5. [18/4.] Leipzig. Chem. Abteil. d. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

G. Goldschmiedt und **O. Hönigschmid**, *Zur quantitativen Bestimmung des Methyls am Stickstoff.* BUSCH (Ber Dtsch. chem. Ges. **35**. 1565; C. **1902**. I. 1231) hat gefunden, dafs Verbb. mit dem Atomkomplex $\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}>N\cdot N<CH_3$ schon im ZEISELschen App. bei der Einw. von sd. HJ einen Teil des an N gebundenen Methyls als CH_3J abgeben, und dieses Verhalten dem auflockernden Einflufs der an das benachbarte N-Atom gebundenen Carbonylgruppen zugeschrieben. — Eine ähnliche Atomgruppierung — allerdings mit dem Unterschiede, dafs die CO-Gruppe an ein dem $N\cdot CH_3$ benachbartes C-Atom gebunden ist — findet sich nun auch bei dem *Methylbetain der Papaverinsäure* (I.) wieder. — Die Formel des letzteren durfte bisher noch nicht als ganz sicher ermittelt angesehen werden, weil es bei der Methoxylbestimmung ebenfalls zu hohe Werte geliefert hatte. — Bei einer Kontrolle der betreffenden Vers. stellten die Vff. fest, dafs, wenn man länger als normal mit HJ kocht, das Plus an OCH_3 mehrere % erreicht. — Der Fehler wird in diesen u. ähnlichen Fällen durch den *Einfluſs einer o-ständigen Carbonylgruppe auf das Methyl am Stickstoff* bedingt, denn auch aus dem methoxylfreien *Methylbetain der Chinolinsäure* (II.) liefsen sich durch mehrstdg. Kochen mit HJ sehr beträchtliche Mengen CH_3J erhalten, während die mit II. isomere *Apophyllensäure* (III.) gegen sd. HJ völlig beständig ist. — Zum Schlufs weisen die Vff. darauf hin,

I. 

II. 

III. 

dafs alle diejenigen Verbb., welche, wie z. B. das Papaveraldinjodmethylat von GOLDSCHMIEDT (Monatshefte f. Chemie **7**. 485) und das 8-Nitrochinolinjodmethylat von DECKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 261; C. **1903**. I. 524), schon beim Erhitzen auf etwa 100° Jod oder Jodmethyl verlieren, vermutlich auch an sd. HJ Jodmethyl

abgeben werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1850—54. 20/6. [25/5.] Prag. Chem. Lab. d. Dtsch. Univ.) STELZNER.

E. Pflüger, *Bemerkungen zur Analyse des Glykogens.* Antwort auf E. SALKOWSKIS (Ztschr. physiol. Ch. **37**. 442; C. **1903**. I. 1279) Angriffe gegen die von PFLÜGER und NERKING zur Glykogenbest. ausgearbeitete „Jodkaliummethode". (PFLÜGERS Arch. **96**. 513—35. 6/6. Bonn. Physiol. Lab.) BURIAN.

Ch. Sallerin, *Über die Bestimmung des Harnstoffs im Harn.* Vf. hat die BRAUNSTEINsche Harnstoffbestimmungsmethode mit der von FOLIN (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 504. 515; **36**. 333; C. **1901**. II. 506; **1902**. II. 1160) verglichen u. gefunden, daſs die letztere ebenso genau, dabei aber einfacher als die erstere (BRAUNSTEINsche) und daher dieser vorzuziehen ist, ohne indessen in Bezug auf die Frage der Harnstoffbildung im Organismus gröſsere Sicherheit zu bieten, als die Verff. von PFLÜGER und von MÖRNER und SJÖQVIST mit ihren verschiedenen Modifikationen. Bei der Harnstoffbest. nach FOLIN mittels $MgCl_2$ führt Vf. die Zers. des Harnstoffs und das Abdestillieren des NH_3 in ein und demselben Gefäſs (KJELDAHL-Kolben von 800—1000 ccm) aus und dehnt das Erhitzen des Harns mit dem $MgCl_2$ anstatt auf 45 auf 60 Minuten aus. Ferner ermittelt er in einem blinden Vers. den event. NH_3-Gehalt des $MgCl_2$. Die Best. des NH_3 neben derjenigen des Harnstoffs nach FOLIN (l. c) gibt ebenfalls brauchbare Resultate u. ist rascher, wenn auch weniger bequem auszuführen, als das Verf. von SCHLOESING. (Journ. de Physiolog. et de Pathol. génér. **5**. 259—70. März. Lille. Lab. von Prof. LAMBLING. med. Fakult.; Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

G. Donzé und **E. Lambling**, *Über die Bestimmung des Harnstoffs.* Vff. haben Harnstoffbestst. nach FOLIN im ursprünglichen Harn, ferner nach FOLIN, YVON u. BRAUNSTEIN in einem durch 10%ig. Phosphorwolframsäure nach den Angaben von KRÜGER u. SCHMIDT (Ztschr. physiol. Ch. **31**. 556; C. **1901**. I. 765) gereinigten Harn ausgeführt. Sie konstatierten zunächst, daſs die Unterschiede in den Resultaten vor und nach der Reinigung nicht solch beträchtliche sind, wie sie SALLERIN, der eine 23%ig. Phosphorwolframsäure benutzte, beobachtet hat. Weiter ergab sich, daſs bei den Harnstoffbestst. in gereinigtem Harn die Verff. von FOLIN u. BRAUNSTEIN sehr gut übereinstimmende Resultate geben, während die Methode von YVON im allgemeinen etwas höhere, aber keineswegs stark abweichende Zahlen liefert. Die Bestst. nach FOLIN im ursprünglichen Harn fallen dagegen stets höher aus, als die übrigen, was entweder auf eine gleichzeitige Zers. von Kreatinin durch das $MgCl_2$, oder eine geringe Ausfällung von Harnstoff durch die Phosphorwolframsäure zurückgeführt werden kann. Vff. werden die letztere Frage dadurch zu entscheiden suchen, daſs sie den gleichen Harn einerseits nach KRÜGER u. SCHMIDT durch Phosphorwolframsäure, andererseits nach MÖRNER u. SJÖQVIST durch Baryt reinigen. (Compt. rendus des séances de la Soc. de Biologie **55**. 539—42. [2/5.*] Lille. Lab. f. organ. u. physiol. Chem. d. med. Fakult.; Sep. v. d. Vff.) DÜSTERB.

M. Dittrich und **C. Hassel**, *Über eine neue Methode der Analyse von Eisencyaniden.* Bei den älteren Verff. müssen, wie bekannt, die Cyangruppen derartiger Verbb. durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 zerstört werden; diese zeitraubende und bei quantitativen Arbeiten wegen der Neigung der eindampfenden Lsg. zum Verspritzen recht diffizile Operation läſst sich leicht vermeiden, wenn man die Cyanide durch Erwärmen mit Persulfaten in schwach saurer Lsg. auf etwa 100° zerlegt. Hierbei entstehen niemals die bei Anwendung von H_2SO_4 gelegentlich (besonders bei Ggw. von Chrom) auftretenden unl. Prodd., welche noch eines weiteren Auf-

schlusses bedürfen; man erhält vielmehr, unter Entw. von Blausäure (etwa 50% der Theorie) und B. von kleinen Mengen Ammoniak, direkt die Metalle als Sulfate, welche dann nach bekannten Methoden in zur Wägung geeignete Oxyde übergeführt werden. — In alkal. Fl. wirken die Persulfate unter O-Abgabe nur wenig stärker als H_2O_2, bei Ggw. von H_2SO_4 oder HNO_3 entwickeln sie dagegen Ozon, welches die organischen Substanzen rasch verbrennt. — Zur *Analyse von Ferro- oder Ferricyankalium* l. man etwa 0,5 g Salz in ca. 50 ccm W. und fügt 5 Tropfen verd. H_2SO_4 (1 : 10), sowie 30 ccm filtrierter 10%ig. NH_4-Persulfatlsg. hinzu; dann erhitzt man auf dem Wasserbade ungefähr $^1/_2$—$^3/_4$ Stdn., bis die Fl. wieder hell geworden ist. — Für qualitative Zwecke genügt hierfür ein kurzes Erwärmen bis dicht zum Sieden; kochen darf die Fl. nicht, da die Rk. alsdann zu stürmisch einsetzt und nur schwer zu Ende zu führen ist. — Sollte die Lsg. nach dem Zusatz von 10 ccm konz. HCl bei weiterem Erwärmen sich infolge B. von Berlinerblau etwas bläulich färben, so gibt man noch einige Tropfen Persulfatlsg. hinzu und kocht einige Zeit; schliefslich fällt man das Fe mit NH_3 und bestimmt im Filtrat das K in der üblichen Weise. — Ber. für K_4FeCy_6 13,24% Fe; gef. 13,47, 13,41%. — Das *Berlinerblau* mufs, bevor es mit Persulfat oxydiert werden kann, erst durch Kochen mit NaOH in $Fe(OH)_3$ u. K_4FeCy_6 gespalten werden. — Für die *Bestimmung der Ferrocyanverbb. in gebrauchter Gasreinigungsmasse* haben DONATH und MARGOSCHES (Z. f. angew. Ch. **12**. 345; C. **99**. I. 1048) alkal. Bromlauge vorgeschlagen, doch ist auch hier die Oxydation mit Persulfat in schwach schwefelsaurer Lsg. vorzuziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1929—32. 20/6. [11/6.] Heidelberg. Lab. von Prof. DITTRICH.) STELZNER.

Richard Burian und **J. Walker Hall**, *Die Bestimmung der Purinstoffe in tierischen Organen mittels der Methode des korrigierten Wertes.* Die Vff. wenden sich gegen die Behauptung von HIS und HAGEN (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 350; C. **1900**. II. 917), dafs z. Z. keine allgemeine Methode zur Best. der Purinbasen existiere; sie zeigen an der Hand einer grofsen Reihe sorgfältiger Verss., dafs ein früher von BURIAN und SCHUR (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 53; PFLÜGERs Arch. **80**. 241; **87**. 239; C. **97**. I. 870; **1900**. II. 133; **1901**. II. 1235) ausgearbeitetes Verf. den weitgehendsten Ansprüchen genügt. Die noch vervollkommnete Methode ist folgende: 1. Die Herst. des Organauszugs geschieht durch 12-stünd. Kochen des Organbreies mit der zehnfachen Menge H_2SO_4 von 0,5—1%, Filtration u. dreimaliges Auskochen des Rückstandes. Die Fällung der Purine erfolgt in zwei Operationen, als *Haupt- und Korrekturfällung.* — 2. Die Vorbereitung des Organauszugs hierfür geschieht durch starke Übersättigung der vereinigten Filtrate mit gepulvertem $Ba(OH)_2$, Filtration, Auswaschen des Barytnd. mit H_2O von 60° und Einleiten von CO_2 in das Filtrat bis zum Eintritt neutraler oder schwach saurer Rk. Das Filtrat des mit h. H_2O ausgewaschenen $BaCO_3$-Nd. wird bei stark essigsaurer Rk. für je 100 g Organbrei auf 100 ccm eingeengt und mit einigen ccm eines Gemenges von NaOH von 33%, sowie halbgesättigter Na_2CO_3-Lsg. alkal. gemacht, vom ausfallenden $BaCO_3$ abfiltriert, mit HCl u. dann mit NH_3 übersättigt. — 3. Die so vorbereitete Fl., deren Vol. ca. 200 ccm auf 100 g Organbrei betragen soll, wird zum Zweck der Hauptfällung mit 30—50 ccm LUDWIG'scher ammoniakal. AgCl-Lsg. versetzt. In dem einmal mit NH_3 und mehrfach mit h. H_2O gewaschenem Nd. wird der N-Gehalt nach KJELDAHL bestimmt, wobei zweckmäfsig der Nd. zuvor nach ARNSTEIN durch Kochen mit H_2O und MgO von anhaftenden Spuren NH_3 befreit wird. Bei richtig geleiteter Operation geht die überwiegende Menge der Purinbasen in den Hauptnd., immerhin bleibt ein Teil in Lsg. Zu dessen Gewinnung dient die Korrekturfällung. — 4. Zu diesem Zweck wird das Filtrat der Hauptfällung mit Essigsäure angesäuert, mit H_2S entsilbert, einge-

dampft, das ausgeschiedene Ag_2S abfiltriert u. mehrfach mit h. H_2O ausgewaschen. Nun wird Bleiessig bis zur alkal. Rk. (höchstens 200 ccm auf 100 g Organbrei) hinzugefügt u. das Filtrat des gründlich mit h. H_2O ausgewaschenen Bleind. mit H_2S entbleit, und das Filtrat vom gut ausgewaschenen PbS auf 30—40 ccm eingeengt. Dann wird nach Zusatz von NH_3 mit Ag-Lsg. gefällt.

Die genaue Unters. der Fällung ergab, daſs die Hauptfällung höchstens Spuren von Albumosen einschlieſst. Von Organauszügen liefert Pankreasextrakt die analysenreinen Ag-Verbb. der Purine, Muskel- und Thymusauszüge Fällungen, die Spuren einer N-freien oder -armen Substanz enthalten, die praktisch nicht in Betracht kommt. Bei Ggw. eines Ag-Überschusses ist eine hohe NH_3-Konzentration nur förderlich, indem sie Fernhaltung von Beimengungen bewirkt, bei Ag-Mangel aber wird Guaninsilber langsam in Guanin u. Ag_2O gespalten und Hypoxanthin-Ag etwas gelöst. Phosphorwolframsäure fällt die schwefelsaure Lsg. der Purinbasen nicht vollständig, indem 3,5—5,5% in Lsg. bleiben. Des ferneren ergab sich, daſs schon bei geringfügiger, kaum wahrnehmbarer Fäulnis die Aminopurine allem Anschein nach in Oxypurine übergehen.

Die groſse Genauigkeit der angegebenen Methode weisen die Vff. dadurch nach, daſs man zu Fleisch oder Organbrei hinzugefügte Purine fast vollständig wiederfindet, indem die Fehler die Grenzen —2,4 bis +8,1% nicht überschreiten. Mit dem Verf. ist der Prozentgehalt an Purin-N für einige Organe wie folgt ermittelt: Pferdefleisch 0,0555%, Rindfleisch 0,0063%, Kalbfleisch 0,0063—0,0071%, Kalbsthymus 0,429—0,482%, Schweinepankreas 0,123%, Rinderpankreas 0,183%.

In vereinzelten Spezialfällen, wo wenig Purine neben viel Albumosen oder reduzierender Substanz zugegen sind, müssen die Basen zunächst als Cu-Oxydulverbb. isoliert werden. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 336—95. 30/5. [21/4.] Leipzig. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

E. Fouard, *Methode zur schnellen Bestimmung des Fettes in der Milch.* Als Lösungsmittel dient eine Lsg. von 10 g KOH in 50 ccm 95%ig. A., der man 15 ccm Amylalkohol zugibt und mit Handelsammoniak zu 100 ccm auffüllt. Als App. dient ein Glaskölbchen von etwa 30 ccm Inhalt, welches auf der geschlossenen Seite zu einer Birne aufgeblasen ist, am Halse eine Skala wie die GERBERschen Acidbutyrometer trägt und vor der Öffnung nochmals aufgeblasen ist. Man schüttelt 20 ccm Milch mit 10 ccm des Reagens kräftig, stellt in laues W. ein, erwärmt ohne sonderliche Vorsicht und schwenkt hierbei das Kölbchen kreisend. Sobald sich eine Schicht klargeschmolzenen Fettes zeigt, stellt man das Kölbchen 1—2 Minuten senkrecht hin und spritzt W. ein, bis die Fettschicht im graduierten Hals steht, läſst sich das Fett hier einige Minuten sammeln, kühlt dann die Fettschicht in k. W. ab und liest die Höhe der trüben Fettsäule ab, welche g Fett im l Milch gibt. Die Kölbchen sind von J. RUELLE, Paris, rue de Pontoise 8 zu beziehen. (Ann. Chim. anal. appl. **8**. 208—10. 15/6. Paris. PASTEURsches Institut.) WOY.

H. Strauss, *Über Kürbiskernöl.* Der Ölgehalt der Kürbiskerne wird in der Litteratur mit 20—28% viel zu niedrig angegeben. Vf. extrahierte durch Ä. aus schalehaltigen Kernen 37%, aus entschälten Kernen 48% reines Öl mit der Jodzahl 120,5. Vf. fand in I. Kürbiskerne mit Schalen, II. entschält, III. Kürbiskernkuchen:

	W.	Mineralbestandteile	Fett	Protein	N-freie Stoffe
I.	8,10%	4,76%	36,60%	30,19%	20,35%
II.	7,08 „	4,46 „	47,43 „	28,00 „	13,03 „
III.	11,14 „	6,77 „	10,97 „	37,95 „	30,17 „

(Chem.-Ztg. **27**. 527. 3/6.) WOY.

C. E. Zay und **G. Musciacco**, *Beitrag zu den Untersuchungen über den chinesischen Pflanzentalg.* Der von den Vff. untersuchte Pflanzentalg erwies sich inaktiv gegen polarisiertes Licht und ist darnach als frei von Stillingiaöl anzusehen. Die folgende Tabelle enthält die von den Vff. gefundenen Konstanten, die zum Teil den bisherigen Literaturangaben widersprechen:

D^{15}	0,9816	Verseifungszahl	231,0
D^{100}. (W. bei 15° = 1)	0,8600	Wollnysche Zahl (für 5 g)	0,69
Absoluter Wärmegrad	30°	Hüblsche Jodzahl	19,0
Spezifische Reaktionstemperatur	83°	Absolute Jodzahl	97,04
Ablenkung beim Zeissschen Refraktometer: a) t = 46°	40°	Acetylzahl	43,5
b) t = 50°	38°	Verseifungszahl der unl. Fettsäuren	240,1
F.	52,5°	Gesamtfettsäuren	95,3 %
E.	37,7°	Unl. Fettsäuren (Hehner)	93,45%
F. der Fettsäuren	55,0°	Mittleres Molekulargewicht:	
E. der Fettsäuren	53,0°	a) der unl. Fetttsäuren	231,4
Säurezahl (mg KOH)	22,5	b) d. l. u. flücht. Fettsäuren	132,8

(Staz. sperim. agrar. ital. **36**. 169—70. 6/6. [April.].) Roth.

L. Mathieu, *Die schweflige Säure im Wein.* Vf. führt in seinem dem französischen Landwirtschaftsministerium erstatteten Gutachten folgendes aus: SO_2 erhöht die Gesamtsäure des Weines, wobei die freie SO_2 die flüchtige S. entsprechend vermehrt. Die Farbstoffe des Weines werden durch sie nur vorübergehend verändert. Mit den aldehydartigen Stoffen des Weines verbindet sich SO_2 zu aldehydschwefliger S. und kann hierdurch dienen, die durch Micoderma vini verursachte Geschmacksverschlechterung des Weines zu beseitigen. Durch Sauerstoffaufnahme geht sie in H_2SO_4, resp. Sulfate über und kann so unter Umständen Gegipstein des Weines vortäuschen. Mengen von 0,30 g SO_2 im l verhindern die Hefegärung vollständig, geringere Mengen verzögern sie. Gewisse Hefesorten reduzieren SO_2 zu H_2S oder Sulfüren. Innerhalb der gestatteten Grenze verwendet, verhindert SO_2 das Zäh- oder Bitterwerden des Weines nicht, hemmt etwas die Kahmb., schützt aber gegen das Brechen, welches auf ein diastatisches Ferment zurückzuführen ist. Gewöhnliche Burgunder Trinkweine hatten 2—27 mg freie, 0,101 mg gebundene, insgesamt 16—110 mg SO_2 im l, Burgunder Qualitätsweine ebenso 0—28, resp. 0—156, zusammen 0,162 mg SO_2. Vf. hält 30 mg freie und 200 mg gesamte SO_2 im l für die zu gestattenden Grenzwerte, in Dessertweinen 60—400 mg. Von den Best.-Methoden ist für die Gesamt-SO_2 einzig zuverlässig die von Haas: Dest. im CO_2-Strom, Oxydation durch Jodlsg. und Best. als $BaSO_4$. Bei Best. der freien SO_2 gibt das Verf. von Ripper ganz unzuverlässige, um 5—20 mg pro l schwankende Werte und ist nur ausnahmsweise bei gerbstoffarmen Weifsweinen einigermafsen brauchbar. Allgemein anwendbar ist das Verf. vom Vf. und Billon (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 252; C. **1902**. II. 546). (Rev. intern. falsific. **16**. 64—70. Mai—Juni. Beaune. Burgund.) Woy.

G. Donzé, *Über die Bestimmung der festen Bestandteile des Harns mittels der Dichte.* Vf. hat bei 14 verschiedenen Harnproben die D. (I.; bezogen auf 1000) u. das Trockengewicht (II.; bezogen auf 1 l) bestimmt u. durch Division des letzteren durch den die Zahl 1000 überschreitenden Wert der D. den Koeffizienten (III.) berechnet. Ferner ermittelte er das Trockengewicht durch Multiplikation des bei III. gefundenen mittleren Koeffizienten 2,21 (IV.) und des allgemein gebräuchlichen Haeserschen Koeffizienten 2,33 (V.) mit dem die Zahl 1000 übersteigenden Wert der D.:

I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
1012,4	28,49	2,29	27,40	28,52	1025,2	58,26	2,31	55,69	58,71
1023,1	52,15	2,25	50,98	53,06	1025,3	61,75	2,44	55,89	58,92
1016,3	34,67	2,12	36,02	37,49	1017,9	39,73	2,22	39,55	41,70
1015,9	33,08	2,07	35,13	36,57	1027,3	62,85	2,30	60,33	63,60
1024,2	51,36	2,12	53,48	55,66	1023,9	53,77	2,25	52,81	55,68
1013,8	25,62	1,85	30,49	31,74	1023,7	54,03	2,28	52,37	55,22
1011,9	26,55	2,23	26,29	27,72	1029,3	66,36	2,26	64,75	68,26

Der Unterschied zwischen den beiden Koeffizienten hängt mit der Beschaffenheit der untersuchten Harne zusammen, er kann aber auch durch die bei der Best. des Trockenrückstandes benutzte Methode hervorgerufen werden. Vf. ist der Ansicht, daſs der allgemein gebräuchliche Koeffizient 2,33 etwas zu hoch ist, und daſs ein Wert in der Nähe von 2,2 besser passen würde. (Compt. rendus des séances de la Soc. de Biologie **55**. 537—39. [2/5.*] Lille. Lab. f. organ. u. physiol. Chem. d. med. Fakult.; Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

Julius Gnezda, *Nachweis von Indoxyl in gewissen pathologischen Harnen.* Wird der Harn von an Lungenentzündung, Scharlach oder Rose Erkrankten, welcher viel Urobilin enthält, der Indikanprobe unterworfen, so bildet sich in der Chlf.-Lsg. an Stelle von Indigo ein schiefergrauer Nd., der dann durch Behandlung mit überschüssiger, konz. Kalilauge in Indigo übergeht. Direkte Verss. ergaben nun, daſs Urobilin, in h. salzsaurer Lsg. mit Indoxyl zusammengebracht, sich mit diesem nicht verbindet, sondern nur etwas Indirubin bildet, u. daſs weiter auf Zusatz von $FeCl_3$ zu dem salzsauren Gemisch von Indoxyl u. Urobilin der oben erwähnte, schiefergraue Körper ebenfalls entsteht. Da das Urobilin (und auch das Bilirubin) die Indikanrk. des Harns verhindern, so muſs künftighin in solchen Fällen konz., überschüssige Kalilauge zugesetzt werden. Bei der Ausführung der Indikanrk. ist $FeCl_3$ als Oxydationsmittel zu vermeiden, wenn der Harn viel Phosphorsäure, oder wenn er Acetessigsäure enthält, oder wenn die Kranken Antipyrin oder Salicylsäure erhalten haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1406—8. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

F. J. Smith, *Quantitative Bestimmung von Strychnin.* Vf. hat den Strychningehalt von Strychnossamen und -extrakten nach der von GORDIN vorgeschlagenen Modifikation der KELLERschen Methode (Arch. der Pharm. **240**. 641; C. **1903**. I. 424) bestimmt und stets zwischen 40 und 45% Strychnin im Alkaloidgemisch gefunden. (Amer. J. Pharm. **75**. 253—57. Juni.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

A. Lange, *Verteilung von Gas und Flüssigkeit in den Transportgefäſsen für verflüssigte Gase.* Vf. hat für CO_2, NH_3, SO_2 und Cl berechnet, wie sich Fl. und Gas in den Transportflaschen bei verschiedenen Temperaturen verteilen, wenn die Flaschen mit den zulässigen Maximalfüllungen beschickt sind. Die mit CO_2 gefüllten Flaschen haben bei —30° den gröſsten Gasraum, der sich aber im Verhältnis zu den verflüssigten Gasen auſserordentlich rasch verkleinert und bei 20° nur noch 3% des Gasraumes beträgt. Bei SO_2, NH_3 und Cl zeigt sich eine fast gleichmäſsige Verkleinerung. Bei 30° C. beträgt der Gasraum bei SO_2 7,9%, bei NH_3 9,4, bei Cl 19,9% des Gesamtraumes. (Z. f. angew. Ch. **16**. 511—14. 2/6. Ndr.-Schönweide. Chem. Fabr. von KUNHEIM & Co.) WOY.

A. Lange, *Über den Druck der Kohlensäure in Transportflaschen.* Vf. hat den in einer 11,1 l fassenden Transportflasche herrschenden Druck fl. CO_2 bei verschieden großen Füllungen und wechselnder Temperatur festgestellt. Die Ergebnisse werden in einer Tabelle und graphisch wiedergegeben. (Z. f. angew. Ch. **16**. 514—16. 2/6. Ndr.-Schönweide. Chem. Fabr. von KUNHEIM & Co.) WOY.

Ritter v. Grueber, *Kunstdüngerindustrie.* Vf. berichtet über die allgemeine Geschäftslage, sowie Neuerungen in Rohprodd. und Verarbeitungsweise. (Chem.-Ztg. **27**. 479—81. 20/5.) WOY.

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., *Vorläufiger Bericht über Arbeiten auf dem Gebiete der Cyaniddarstellung und Nutzbarmachung des Luftstickstoffs für Düngezwecke.* Nach dem FRANK-CAROschen Verf. wird durch Einw. von N auf Bariumcarbid unter C-Ausscheidung Bariumcyanamid gebildet, $BaC_2 + N_2 = BaCN_2 + C$. PFLEGER hat gefunden, daß Calciumcarbid ganz analog reagiert, $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$. Das Calciumcyanamid läßt sich durch Umschmelzen in $Ca(CN)_2$ überführen. Es ist ungiftig, zersetzt sich im Ackerboden nach der Gleichung $CaCN_2 + C + 4H_2O = 2NH_3 + Ca(OH)_2 + 2CO$. Auf elektrischem Wege läßt sich aus einem Kalkkohlegemisch unter Umgehung des Carbids eine hochprozentige Calciumcyanamidm. herstellen mit 12—14% N, welche unter dem Namen „Kalkstickstoff" als Stickstoffdünger in den Handel gebracht wird. Durch Ausziehen mit W. wird ein weißes, salmiakartiges Salz mit 66% N erhalten, ein Dicyandiamid nach der Gleichung $2CaCN_2 + 4H_2O = 2Ca(OH)_2 + (CNNH_2)_2$, welches in einfacher Weise in Cyanid überführbar ist. Das Problem der chemischen Verwertung des Luftstickstoffs scheint durch das Cyanamidverf. einer befriedigenden Lsg. nahe gebracht zu sein. (Z. f. angew. Ch. **16**. 520—22. 2/6. Berlin.) WOY.

A. Bruttini, *Über den Einfluß, welchen die Feinheit des Phosphatmehls auf die Fabrikation der Phosphate ausübt.* Aus den Verss. mit *Gafsa-, Tennessee-* u. *Hard-Rock-Phosphaten* folgert Vf., daß für die weichen Phosphate es sich nicht empfiehlt, Siebe unter No. 80 (französische Klassifizierung) zu verwenden, daß dagegen für die harten Phosphate sich sogar eher die Siebe No. 100 als die No. 90 empfehlen. In allen Fällen zeigte sich der günstige Einfluß der Feinheit. (Staz. sperim agrar. ital. **36**. 205—10. 6/6. [2/4.] Trapani.) ROTH.

L. Balbiano, *Über die Theorie des Verseifungsprozesses.* Auf die Angriffe von LEWKOWITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 175; C. **1903**. I. 483) betr. die Ansichten des Vf.'s über die Verseifung des Tribrenzoins (Gaz. chim. ital. **32**. 165; C. **1902**. I. 1224) erwidert Vf., daß die von LEWKOWITSCH als unzweideutige Stütze der Theorie einer stufenweise verlaufenden Verseifung angenommenen experimentellen Tatsachen nach Ansicht des Vf.'s auch ohne jene Theorie erklärt werden können. Zur Begründung dieser Ansicht hat Vf. einige Verss. mit *Tribenzoin* ausgeführt; dasselbe wurde mit 10%ig. Natronlauge 4, bezw. 7 Stunden unter Rückfluß gekocht; im ersten Falle waren 23,3%, im zweiten 32,05% des Tribenzoins verseift worden; als Verseifungsprodd. konnten nur Benzoesäure und Glycerin aufgefunden werden; die für eine stufenweise Verseifung sprechende B. von Mono- und Dibenzoin konnte nicht konstatiert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1571 bis 1574. 23/5. [9/5.] Rom. Chem.-pharm. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

J. Lewkowitsch, *Probleme der Fettindustrie.* Die *Fettindustrie* hat sich seit etwa 80 Jahren wesentlich mit der Ausarbeitung der aus den CHEVREULschen Entdeckungen resultierenden Anregungen begnügt. Jetzt scheint eine neue Erfindungsära zu beginnen. Vf. gibt einen Überblick über die Aufgaben, die für den

Chemiker und Technologen in dieser Industrie zu lösen bleiben. Was das *Rohmaterial*, die *tierischen pflanzlichen Fette* und *Öle* anbelangt, so vermögen wir die Glyceride aus Glycerin und Fettsäuren aufzubauen, dagegen ist die Umwandlung der gegen 300° siedenden *Paraffine* in Fettsäuren trotz des von der Standart Oil Company ausgesetzten Preises noch nicht gelungen. Vorläufig sind auch die meisten natürlichen Fette in reichlichem Maſse vorhanden, wenn auch an manchen Sorten (z. B. *Talg* von hohem F.) zeitweise Mangel herrscht. Die mechanische Gewinnung der Fette und Öle befindet sich in einem hohen Grade der Vollkommenheit; immerhin treten bei neu eingeführten Rohprodd. bisweilen Schwierigkeiten auf, deren Überwindung die Konstruktion neuer Mühlen u. dergl. verlangt. Die industrielle Verarbeitung der Rohfette erstreckt sich 1. auf die *Raffinierung*, 2. auf die *chemische Umwandlung* ohne Verseifung und 3. auf die *Verseifung*.

1. Die *Raffinierung* kann in der mechanischen Beseitigung von suspendierten Verunreinigungen durch Filtration oder in der chemischen Zerstörung derselben bestehen. Von Chemikalien ist Schwefelsäure für die Reinigung von *Speisefetten* ausgeschlossen, da sie ihnen einen üblen Geschmack verleiht; Natronlauge läſst sich mit der nötigen Vorsicht zur Reinigung von z. B. *Baumwollensaatöl* verwenden. Fette, die als Butterersatz dienen sollen, müssen frei von SS. und nicht ranzig sein. Es fehlt bisher an chemischen Mitteln, um Fette im Groſsen vor diesen üblen Begleitern zu bewahren, so daſs z. B. das *Palmöl*, das an seinen Gewinnungsorten zum Braten u. Kochen dient, in Europa, wo es ranzig ankommt, nicht zu solchen Zwecken verwendet werden kann. Die mechanische Verarbeitung von festen und flüssigen Fetten zu *Margarine* ist technisch sehr weit vorgeschritten; die gewünschte Butterähnlichkeit wird am besten durch reichlichen Zusatz von Milch erreicht. *Vegetabilische Butter* wurde zuerst aus rituellen Gründen in Indien aus Kokosnuſs- und Palmkernöl erzeugt; sie findet zur Zeit auch in Europa ausgedehnte Anwendung in der Bäckerei. Bei den *Schmalzersatzmitteln* wurde früher in groſsem Umfange gefälscht und Fette als Schmalz bezeichnet, die keine Spur tierischen Fettes enthielten; jetzt geht das Bestreben der Techniker dahin, womöglich die Gesamtmenge des im Schweine enthaltenen Fettes in Schmalz zu verwandeln; die Entdeckung fremder Öle im Schmalz hält die öffentlichen Chemiker andauernd in Atem. — Nach der in der Schokoladenindustrie unentbehrlichen *Kakaobutter* herrscht eine sehr starke Nachfrage; als Ersatz kann man eigentlich nur Fette von hohem F. (über 34°) gebrauchen, und da die Talgarten nicht auf die Dauer geschmacklos bleiben, muſs man Palmkern- und Kokosnuſsöl durch Ausfrieren von den niedrig schmelzenden Bestandteilen befreien. Da auch diese Fette noch etwas niedrig schm. und allmählich ranzig werden, bleibt die Frage nach einem guten Kakaobutterersatz noch offen. — *Speiseöl* sollen vor allem säurefrei, nicht ranzig und möglichst kältebeständig sein. Man bekommt einen guten Olivenölersatz, wenn man *Erdnuſsöl* ausfrieren läſst; eine ungelöste Schwierigkeit ist dabei aber, daſs die ausgeschiedenen Stearinkristalle so fein sind, daſs man sie kaum abfiltrieren kann. Die *Fischtrane* wären wegen ihrer leichten Verdaulichkeit vorzügliche Speiseöle, wenn nicht ihr unangenehmer Geruch dieser Verwendung entgegenstände. Sie im Groſsen vollständig geruchlos zu machen, ist eine dankbare chemische Aufgabe. Zur Entfärbung und Bleichung bedarf es bei fast jedem Öl einer besonderen Methode; zu beachten ist auch, daſs beim Lagern häufig die beseitigte Farbe in verstärktem Maſse wiederkehrt.

2. *Die chemische Veränderung ohne Verseifung* gewährt dem chemischen Entdecker Aussicht auf erfolgreiche Unterss. So ist noch fast unaufgeklärt, ob bei dem sogen. *Blasen der Öle* Hydratation oder Oxydation der Glyceride der ungesättigten SS. vorsichgeht. Wenn die Hydratation vorwiegt, könnte man auf diesem Wege zur künstlichen Darst. des *Ricinusöls* aus trocknenden Ölen gelangen. Des-

gleichen ist der Chemismus des *Kochens* der trocknenden Öle mit Mangan-Blei-Zinkoxyden u. der Grund für die dadurch erreichte Beschleunigung des Trocknens in Dunkel gehüllt. Eine Oxydation geht dabei nicht vor sich, auch ist die gewöhnlich angewendete hohe Temperatur (220—250°) bei Verwendung bestimmter Sikkative wie Manganborat nicht nötig. Ob die bei hoch erhitzten Ölen von HEHNER und MITCHELL beobachtete Abnahme der B. von unl. *Hexabromiden* auch bei den mit flüssigen Sikkativen hergestellten Ölen zutrifft, läfst Vf. z. Z. untersuchen. Ob das bei dem Eintrocknen der gekochten Öle gebildete Harz mit dem *Linoxyn* der Linoleumfabriken identisch ist, ist unbekannt, desgleichen ob das Kochen der Öle für sich allein (zur Bereitung von Lithographenfirnissen u. Druckfarben) auf eine Polymerisation herauskommt, desgleichen was bei dem *Vulkanisieren* (Kochen mit Schwefel) vor sich geht. Aufser diesen bereits bekannten technischen Prozessen sind die trocknenden Öle und Trane sicher noch zu vielen anderen chemischen Umwandlungen befähigt.

3. Die *Verseifung der Glyceride* ist chemisch am besten erforscht; immerhin wurde erst in letzter Zeit festgestellt, dafs die altbekannte Gleichung:

$$C_3H_5(O\cdot COR)_3 + 3H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 3R\cdot CO\cdot OH$$

nur die Summe von drei mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufenden Prozessen darstellt. Es ist aber zweifelhaft, ob die B. von Di- und Monoglyceriden jemals praktische Anwendung finden wird, desgleichen die *Spaltung* der *Fette* durch AA. (wobei einfache Ester gebildet wurden, die sich leicht verseifen liefsen) und mit Anilin (LIEBREICH). Was die gebräuchlichen Verseifungsprozesse betrifft, so wird der *Kerzenfabrikant* den mit W. oder SS., der *Seifensieder* den mit Alkalien vorziehen. Die *Verseifung* mit *Dampf* allein (bei 15 Atm. Druck) lohnt nicht, da man denselben Zweck mit geringerem Druck in Ggw. von 1—3% CaO, MgO und dergl. erreicht. Die Spaltung mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum ist nicht praktisch geworden. Von Katalysatoren bei der wss. Verseifung ist die Schwefelsäure, die allerhand Unzuträglichkeiten verursacht, von TWITCHELL mit Erfolg durch *aromatische Sulfosäuren* ersetzt worden. Ob die Spaltung mittels des Ferments der Ricinussamen (Lipase) wirklich im Grofsen ausführbar ist, mufs die nächste Zukunft lehren. Eine wichtige und durchaus noch nicht vollkommen gelöste Aufgabe für den Chemiker ist die Umwandlung der etwa 50% *Ölsäure*, die bei der Stearinfabrikation als minderwertiges Prod. abfallen, in feste Fettsäuren. Auch die Spaltung der Fette mit konz. Schwefelsäure läfst noch 30% Ölsäure entstehen und von den vielen Vorschlägen für die Reduktion der Ölsäure an Stearinsäure (neuerdings Behandlung mit Nickelpulver und Wasserstoff) hat noch keinen befriedigenden Erfolg gehabt. Es bleibt ferner zu erforschen, ob man die *Leuchtkraft* der Kerzen durch Anwendung von Salzen die leicht strahlende Oxyde in die Flamme bringen, erhöhen kann. Da bei der Seifenfabrikation das *Glycerin* aus den Unterlaugen nur schwer zu gewinnen ist, so wäre es rationeller, die Fette zuerst in Glycerin und Fettsäuren zu spalten und diese dann in Seifen zu verwandeln. Wenn dieser Prozefs auch z. B. bei der Verarbeitung der Abfallölsäuren ausgeführt wird, so hat er doch nicht die direkte Verseifung mit Alkalien zu verdrängen vermocht, weil die nach dem alten Verf. gewonnenen *Seifen* bessere Farbe, Festigkeit und Geruch haben. Auch die Verseifung im Autoklaven, bei der nach 2 Stunden 77% aber erst nach 10 Stunden 98,6% des Fettes verseift ist, liefert minderwertige Seifen, wenigstens wenn der Prozefs bis zu Ende geführt wird. Nur auf dem europäischem Festland, wo das Publikum keine so hohen Ansprüche an Haushaltseifen stellt, hat sich dies Verf. eingeführt. Das Problem, die Seifen schneller abzukühlen und fertig zu machen, als es bisher geschehen konnte, ist ebenfalls für feinere Seifen noch nicht gelöst.

Was die Gewinnung des *Glycerins* anbetrifft, so ist die Verarbeitung auch der Seifenunterlaugen durch Einführung von Vakuumapparaten gelungen. Immerhin wäre die Trennung des Glycerins von den Salzen ohne Vakuumdest. (durch Dialyse?) eine lohnende Aufgabe. Der weitere Ausbau des ganzen Gebietes erfordert vor allem noch eine genauere *Analyse* der *Fette* und *Öle* als Grundlage für die Trennung der verschiedenen Glyceride und das Studium ihrer Eigenschaften und damit zugleich als ein Schritt zur Erkenntnis der B. der Öle und Fette im Organismus. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 592—600. 30/5. [4/5.*] Bezirksverein London.) RASSOW.

Simon Gärtner, *Über das Paraffin.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Gewinnung und Eigenschaften der Methankohlenwasserstoffe, insbesondere des Paraffins, auf dessen Geschichte und Verarbeitung er näher eingeht. (Zeitschr. f. Naturwiss. **75**. 161—68. 19/6. 1903. [1902.].) ROTH.

Watson Smith, *Ein neues phosphorfreies Streichhols, das an jeder Streichfläche zündet.* Zusammen mit S. A. ROSENTHAL hat Vf. eine *Masse* für *Streichholzkuppen* hergestellt, die folgende Zus. hat: 5 Tle. Kupferthiosulfat, 40 Tle. Kaliumchlorat, 10 Tle. Kupferrhodanür, 9 Tle. Glaspulver, 3 Tle. Antimonsulfid, 3 Tle. Gips, 4 Tle. Schwefel und 26 Tle. einer 10%ig. Leimlsg. Streichhölzer, die mit dieser M. versehen sind, zünden an jeder Fläche, sind aber nicht so leicht selbstentzündlich wie Phosphorhölzer. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 600. 30/5. [4/5.*] Bezirksverein London.) RASSOW.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 4a. Nr. 142412 vom 4/10. 1902. [2/7. 1903].

Gg. Jul. Schmidt, Zweibrücken, *Vorrichtung zum Regeln der Luftzuführung bei Bunsenbrennern.* Die Vorrichtung besteht aus einer unter dem Mischrohr in Führungen beweglichen Platte, welche über der Düse mit einer Durchtrittsöffnung für die aufsteigenden Gasstrahlen und die schräg von unten zuströmende Luft versehen ist. Diese Platte ist in der Weise geteilt, daſs durch Trennung oder Zusammenfügung ihrer Teile die Durchtrittsöffnung vergröſsert oder verkleinert und damit die Luftzufuhr vermehrt oder vermindert werden kann.

Kl. 6b. Nr. 141722 vom 10/11. 1901. [26/6. 1903].

Jules Savary, Nestle (Somme), *Apparatkombination zur kontinuierlichen Destillation und Rektifikation alkoholischer Flüssigkeiten mit mehrfacher Wirkung unter erniedrigtem Druck.* Die zu destillierende Fl. durchflieſst mehrere Behälter, deren letzter mit den vorhergehenden Behältern und einem Rektifikator derart verbunden ist, daſs die in ihm erzeugten Dämpfe die anderen Behälter und den Rektifikator beheizen.

Kl. 6b. Nr. 143073 vom 6/5. 1902. [2/7. 1903].

Reinhold Kusserow, Berlin, *Verfahren zur Verbesserung des Maisch- und Gärverfahrens in Brauereien und Brennereibetrieben aller Art mittels Eisensalze.* Durch Zusatz nicht zu groſser Mengen von Eisensalzen zum Maischwasser (1 bis 10 g pro Hektoliter Wasser) gelingt es, das Maischen insofern zu verbessern, als nicht nur eine schneller gärende, eine erhöhte Alkoholausbeute liefernde, sondern

auch eine dünnflüssigere *Maische* erzielt wird, aus welcher sich die Treber als eine locker liegende M. gut absondern. Durch Zusatz von Eisenoxydulverbb. soll auch die nachteilige Wirkung von Salpetersäure und salpetriger S. beseitigt werden, indem letztere zu Stickoxyd reduziert werden, das gasförmig entweicht.

Kl. 12i. Nr. 142245 vom 13/12. 1898. [2/7. 1903].

Willy Bein, Berlin, *Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen.* Die Elektrolyse erfolgt in einem Apparat, welcher eine die horizontal gelagerte Anode umgreifende aus stromundurchlässigem Material gefertigte Glocke enthält, an deren Seiten die Kathoden angeordnet sind. Die an der Kathode entstehende Schicht von konz. Lauge fließt an mehreren an dem Apparat symmetrisch verteilten Abflußöffnungen ab, um eine unregelmäßige Ausbreitung nach dem Anodenraume zu verhindern. Hierbei wird zweckmäßig die Abflußgeschwindigkeit in bekannter Weise gleich der Ionengeschwindigkeit gewählt, so daß die Schicht konz. Lauge sich nicht nach der Anode ausbreitet. Es entsteht aber eine Zwischenschicht, deren Hydroxylionen noch erheblich rascher zur Anode gelangen und bei der Elektrolyse von Haloiden schädliche Nebenrkk., z. B. Entstehung von Sauerstoff, veranlassen würden; um dies zu verhindern, wird dem an der Anode zugeführten Elektrolyten zur Neutralisation der Hydroxylionen ein Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure etc. gegeben. Zweckmäßig wird das Verf. in der Weise ausgeführt, daß der Abfluß des Katholyten unabhängig ist von der Menge des zugeführten frischen Elektrolyten. Überschüssiger, frischer Elektrolyt fließt durch einen das Niveau regelnden Überlauf ab. Der Abfluß für die Kathodenlauge ist mit einer Vorrichtung verbunden, durch welche bei beliebiger Niveauhöhe der Flüssigkeit die Lauge dauernd mit gleicher Geschwindigkeit abfließt. Diese Vorrichtung ist so eingeteilt, daß die Grenze der konz. Lauge gegen die Zwichenschicht an der gleichen Stelle verbleibt.

Kl. 12e. Nr. 142416 vom 21/2. 1902. [27/6. 1903].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg-Uhlenhorst, *Verfahren zur Gewinnung der im Vetiveröle enthaltenen Alkohole.* Es wurde gefunden, daß man aus der Vetiverwurzel außer dem, gemäß Patent 142 415 (vergl. Seite 79), darstellbaren Keton (Vetiron oder Vetiveron) auch Alkohole gewinnen kann, die gewerblich verwendbar sind. Diese bisher unbekannten Alkohole, die *Vetirole* oder *Vetiverole* genannt werden, gewinnt man wie folgt: Das aus den Vetiverwurzeln gewonnene Öl oder Extrakt wird, wie es im Patent 142 415 beschrieben wurde, vom Vetiron (durch Abdestillieren vom Vetironoxim oder Vetironsemicarbazon oder dergl.) befreit. Das so gereinigte Öl wird alsdann mit alkoh. Kali verseift, darauf stellt man aus dem Öle entweder Ester dar, die mit Wasserdämpfen schwer flüchtig sind, so daß man die nicht alkoh. Bestandteile mit Wasserdampf abdestillieren kann, oder man macht saure Ester zweibasischer SS., z. B. mittels Bernsteinsäureanhydrid oder Kampfersäureanhydrid oder Phtalsäureanhydrid oder dergl., und löst dieselben in Sodalsg., worauf man durch Ausschütteln mit Ä. oder Abdestillieren mit Dampf die nicht alkoh. Anteile entfernt und die Estersäure mit Schwefelsäure frei macht. Die auf die eine oder andere Weise hergestellten und gereinigten Ester werden mit Alkali verseift, das Verseifungsprod. wird mit Wasserdampf destilliert und im Vakuum rektifiziert. Es ist dies das Gemisch der gewünschten AA., welches durch fraktionierte Dest. getrennt werden kann.

Der eine der beiden AA. siedet unter 10 mm Druck bei 150—155° u. hat ein D^{15}. 0,980; seine Bruttoformel ist $C_9H_{14}O$. Der andere A. siedet unter 10 mm Druck von 174—176°, hat ein D^{15}. 1,02; seine Bruttoformel ist $C_{11}H_{18}O$.

Kl. 40a. Nr. 143391 vom 30/12. 1900. [2/7. 1903].

Henri Louis Herrenschmidt, Paris, *Verfahren zur Behandlung schwefelarmer*

Nickelerze. Man stellt zunächst in bekannter Weise Eisennickel her, unterwirft dieses einer Schwefelung und verarbeitet den erhaltenen Stein in üblicher Weise.

Kl. 53i. Nr. 143042 vom 22/6. 1902. [27/6. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 137994 vom 26/9. 1901; vgl. C. **1903.** I. 212.)

Adolf Jolles, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von entfärbten, geruch- und geschmacklosen Eiweifsstoffen aus Blut mittels Wasserstoffsuperoxyds.* An Stelle des Blutes oder des aus diesem abgeschiedenen Blutkuchens, Blutkörperchenbreies oder des Erythrocyteneiweifs kann man auch die aus dem Blut als solchem durch Aussalzen mit oder ohne Erhitzen ausgefällten, unreinen Eiweifsstoffe als Ausgangsmaterialien verwenden, indem man die genannten Eiweifsstoffe nach Aufhebung ihrer katalytischen Eigenschaften in Alkali (Ammoniak) löst und die erhaltene Lsg. in bekannter Weise mit Wasserstoffsuperoxyd in der Siedehitze behandelt.

Kl. 57b. Nr. 143062 vom 7/10. 1902. [1/7. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 142489 vom 7/5. 1902; vergl. S. 172.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Ersatzmittel für die Alkalien in photographischen Entwicklern.* An Stelle der Alkalisalze des Glykokolls kann man als Ersatz für die Alkalien in photographischen Entwicklern auch die Alkalisalze der am Stickstoff alkylierten Glykokolle, z. B. des *Sarkosins*, verwenden.

Kl. 80b. Nr. 143097 vom 4/5. 1902. [27/6. 1903].

Alexander Thomson Macfarlane, Rochester (Engl.), *Verfahren zur Herstellung einer feuerbeständigen Mörtel- und Kunststeinmasse.* Portlandcement wird mit wasserfreiem Teer oder Teerrückständen gemischt, event. zu Ziegeln oder Platten geformt und bei hoher Temperatur gebrannt.

Bibliographie.

Der **Kaffee.** Gemeinfafsliche Darstellung der Gewinnung, Verwertung und Beurteilung des Kaffees und seiner Ersatzstoffe. Herausgegeben vom **Kaiserl. Gesundheitsamt.** Berlin 1903. gr. 8. VI u. 174 SS. m. 1 Karte und 7 Abbildungen. Mark 1,40.

Lalou, S. D., Etude de l'Essence d'Absinthe et de quelques autres Essences. Paris 1903. 8. 244 pg. Mark 5.

Lévy, L., Les Moûts et les Vins en Distillerie. Paris 1903. 8. IV et 654 pg. av. 160 figures. toile. Mark 12.

Müllenbach, H., Aus der Praxis der Abwasser-Reinigung. Leipzig 1903. 8. 13 SS. m. 3 Abbildungen. Mark 1.

Pécheux, H., Précis de Métallurgie, Thermo-métallurgie et Electro-métallurgie. Paris 1903. 8. 446 pg. av. 133 figures. cart. Mark 4,50.

Perret, A., Chaux, Ciments et Mortiers. Paris 1902. XII. 160 pg. av. figures. Mark 1,40.

— Cuivre, Plomb et Mercure. Paris 1902. XII. 160 pg. av. figures. Mark 1,40.

— Fer, Fontes et Aciers. Paris 1902. XII. 160 pg. av. figures. Mark 1,40.

— Or, Argent et Platine. Paris 1902. XII. 160 pg. av. figures. Mark 1,40.

— Zinc, Etain, Nickel et Cobalt. Paris 1902. XII. 160 pg. av. figures. Mark 1,40.

Schlufs der Redaktion: den 29. Juni 1903.

Klasse:

fahren zur Darstellung von — aus Sulfophenylglycin-o-carbonsäure; Zus. z. Anm. K. 28752. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 27/12. 1902.

22a. A. 9323. Polyazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung Baumwolle direkt färbender —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 15/9. 1902.

22a. F. 16592. o-Oxymonoazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von — aus 1, 7-Amidonaphtol. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 7/8. 1902.

22f. H. 26157. Grüne Farben, Verfahren zur Herstellung —. Dr. Albert Haagen, Cöln a. Rh. 18/8. 1901.

23b. R. 17231. Mineralöle, Verfahren zum Geruchlosmachen von Teer- und —. Rütgerswerke Akt.-Ges., Berlin. 27/9. 1902.

30h. E. 7141. Bakterientötende Stoffe, Verfahren zur Gewinnung von aus Bakterienflüssigkeitskulturen bereiteten — aus ihren Lösungen in festem, haltbarem Zustande. Dr. Rudolf Emmerich, München. 13/8. 1899.

Klasse:

81c. P. 13289. Kupfer, Verfahren und Form zum Giessen von zur Weiterverarbeitung bestimmten — und Kupferlegierungen (insbesondere Messing) unter Benutzung einer zum Teil aus Masse, zum Teil aus geköhltem Metall bestehenden Form. August Prym, Stolberg, Rhld. 4/1. 1902.

40a. E. 9050. Zinnschlacken, Verfahren zum Auslaugen von gemahlenen —. Elektrochemische Fabrik Kempen a. Rh. (Dr. Brandenburg & Weyland), Kempen a. Rh. 7/8. 1903.

49l. F. 15561. Zusammenschweissen, Verfahren und Vorrichtung zum — von zwei od. mehreren Metallen. Salomon Frank, Frankfurt a. M. 5/11. 1901.

53c. E. 8579. Fleisch, Verfahren zur Haltbarmachung von — in rohem Zustande. Dr. Rudolf Emmerich, München. 31/7. 1902.

89b. G. 17600. Rübenschnitzel, Verfahren zum Abpressen von — u. dgl. Otto Gotsche, Schöningen. 11/11. 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

In unserem Verlage ist erschienen:

Die dissipatorische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 8 Mark.

Eine wertvolle Arbeit, für jede chemische Fabrik von Wichtigkeit.

Dr. Sauer und **Dr. Göckel,**
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Messinstrumente** für Maass- und Gasanalyse, specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preisliste u. Angaben.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

Arnold Reissert,
Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen
mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.
1899. 27 Seiten. gr. 8. — **Preis jetzt 2 Mark.**
Nur noch wenige Exemplare.

Max Stuhl,
Berlin N., Friedrichstr. 130.
Glastechnische Werkstätten
zur Anfertigung
feinster Glasinstrumente und Apparate für alle Zweige der Wissenschaft und Technik.
Specialität: **Doppelwandige Gefässe für flüssige Luft.**

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1200 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.
Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Hierzu für Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft eine Beilage betreffend das **General-Register des „Chemischen Centralblatts“.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 4.
S. 231—272.

Chemisches Central-Blatt.

1903. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. C. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Nernst (W.), Molekulargewichtsbest. bei sehr hohen Temperaturen 231.

Smits (A.), Osmotischer Druck 231.

Lobry de Bruyn (C. A.) und Jungius (C. L.), Kristallisation und Dissociation in fester Lsg. 231.

Frenzel (C.), Elektrolyse wässriger Lsgg. 232.

Freundlich (H.), Ausfällen kolloidaler Lsgg. durch Elektrolyse 232.

Guye (Ph. A.), Elektrolyse der Alkalichloride 233.

Berthelot, Galvanische Ketten mit zwei Fll.: Elektromotorische Kräfte; Kondensationen; Energieumwandlung an den Elektroden 233.

Guillaume (Ch. Éd.), Anwendungen der Nickelstahle 234.

Anorganische Chemie.

de Schulten (A.), Kristallisationsverf. für schwerlösliche Körper 234.

Tommasi (D.), Elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorats 234.

Ramsay (W.), Vers. die relativen Mengen von Krypton und Xenon in der atmosphärischen Luft zu bestimmen 234.

Kanter (E. H.), Kieselsäure und die Alkali- und Erdalkalisilikate 234.

Gross (Th.), Elektrolytische Verss. über das Silicium 235.

de Visser (L. E. O.), Phosphoreszenz des wismuthaltigen in Ggw. von Spuren von Natrium dargestellten Schwefelcalciums 235.

Guntz, Darst. des Bariums 235. — Basische Salze des Bariums 235.

Mentrel, Einw. des Ammoniakgases bei niedriger Temperatur auf das Barium (Bariumammonium) 236.

Strömholm (D.), Quecksilberchlorid und W. 236.

Chassevant (A.) u. Posternak (S.), Eigenschaften des kolloidalen Silbers 236.

Ruer (R.), Elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen 237.

Organische Chemie.

Bouveault (L.) und Wahl (A.), Nitroisobutylen 237.

Simonet (A.), Verbb. der sechswertigen AA. mit den Mononitrobenzaldehyden 237.

Vignon (L.) und Bay (I.), Verseifung der Salpetersäureester 237.

Wogrinz (A.), α-Isopropyl- und α-Dimethyl-β-oxybuttersäure 237.
Vignon (L.), Konstitution der Nitrozellulosen 238. — Nitrierte Zellulose 238. — Lösliche Zellulose 238.
Goecke (E.), Elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol in salzsaurer Lsg. bei Ggw. von Formaldehyd 238.
Sommer (A.), Einw. von Aminen auf Derivv. des Trinitro-p-toluidins 238.
Blanksma (J. J.), Intramolekulare Umlagerung bei den Halogenacetaniliden und ihre Geschwindigkeit 241.
Hirsch (R.), Konstitution der Nitrophenole und Nitraniline 242.
Schubert (F.), Darst. des Glykols aus Isobutyraldehyd und Cuminol und sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure 242.
Vaillant (V.), Thiobenzoylaceton 243.
Thibault (P.), Verbb., die zur Konstitutionsbest. der Wismutgallussäure dienen können 243.
Bouveault (L.) und Wahl (A.), Reduktion des ω-Nitrostyrols 244. — Darst. und Reduktion der Homologen des Nitrostyrols 244.
Harries (C.) und Antoni (W.), KW-stoffe der Cyklohexadiënreihe 244.
Kondakow (J.) u. Skworzow (V.), Thujen 245.
Coffignier (Ch.), Löslichkeit der harten Kopale 246.
Kipping (F. S.), Vier isomere Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonate, $NH_2R_1R_2$ 246. — Isomere Verbb. vom Typus $NH_2R_1R_2$ 247.
Maillard (L.), Verhältnisse bei der Oxydation des Harnindoxyls zu Indigotinfarbstoffen 248.
Knorr (L.), Antipyrin 249.
Knorr (L.) und Müller (F.), Verhalten des Nitrosoantipyrins gegen Hydrazin 249.
Knorr (L.), Konstitution des Antipyrins 250.
v. Walther (R.) und Krumbiegel (E.), Synthese von Triazolen mittels Natrium und Nitrilen 250.
v. Walther (R.), Chinolinsynthese aus Dinitrilen 251.
Rotarski (Th.), Antialbumid und die Frage über die Antigruppe im Eiweißmolekül 252.

Physiologische Chemie.

Bertel (R.), Homogentisinsäure 252.
Czapek (F.), Antifermente im Pflanzenorganismus 253.
Bach (A.) und Chodat (R.), Katalase 253.
Chick (H.), In Schmutzwasser vorkommende, einzellige, grüne Alge, mit besonderer Berücksichtigung ihres Stickstoff-Stoffwechsels 253.
Fujii (K.) und Inami (K.), Bestäubungstropfen der Gymnospermen 254.
Franz (F.), Blutgerinnung aufhebender Bestandteil des medizinischen Blutegels 254.
Erben (F.), Harnstoffgehalt des menschlichen Harns und Best. desselben 254.
Ellinger (A.) u. Prutz (W.), Einfluß von mechanischen Hindernissen im Dünndarm und Dickdarm auf die Indikanausscheidung beim Hunde 254.
Mays (K.), Trypsinwirkung 255.
Salaskin (S.) u. Kowalevsky (K.), Wirkung des reinen Hundemagensaftes auf das Hämoglobin, resp. Globin 255.
Mouneyrat (A.), Verteilung des medikamentösen Arsens in Form von Natriummethylarsinat im Organismus und seine Ausscheidung 256.
Luzatto (A. M.), Verhalten des Allantoins im Tierkörper 256.
Scholz (H.), Entstehung des Indikans im Tierkörper 256.
Laves (E.), Zuckerb. im Organismus bei Glykurie und Nachw. der pathologischen Ausscheidungen 256.
Mouneyrat (A.), Einfluß des chemischen Zustandes, unter welchem man ein Element dem Organismus darbietet, auf die Schnelligkeit des Überganges dieses Elementes in das Blut 256.
Rogers (L.), Physiologische Wirkung des Giftes der Hydrophiden 257.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Seifert (W.), Säureabnahme im Wein und der dabei stattfindende Gärungsprozeß 257.
Sedlmayr (Th.), Chemie der Hefe 258.
v. Freudenreich (E.), V. von Bakterien im Kuheuter 259.
Petruschky (J.) u. Pusch (H.), Bakterium coli als Indikator für Fäkalverunreinigung von Wässern 259.
Bruck (C.), Experimentelle Beiträge zur Frage der Typhusverbreitung durch Butter 259.

Analytische Chemie.

Sellier (G.), Best. des Harnstoffs. Neues Ureometer 260.
Holde (D.), Scheidevorrichtung für verschieden schwere Fll. 260.
Yvon (P.), Normaltropfenzähler 261.
Denso (J.), Quantitative elektrolytische Metallabscheidung 261.
Modrakowski (G.), Schwefelbest. im Harn mittels Natriumsuperoxyd 261.
Guérin (G.), Wenzellsches Reagens und die Identitätsrkk. des Strychnins 262.
Rosin (H.), Verschärfung der Seliwanoffschen Rk. 262.
Romijn (G.) und Voorthuis (J. A.), Best. des Formaldehyds in der Luft 262.
Kobert (R.), Nachw. von Pyramidon 262.
Denigès (G.), Nachw. des Chinins in den Fll. des Organismus mit Hilfe seiner fluoreszierenden Eigenschaften 262.
Wiechmann (F. G.), Restierende Fehlerquelle der optischen Zuckeranalyse 263.
Bestimmung des Cantharidins in den Canthariden 263.

Technische Chemie.

Vignon (L.), Einfluß des Kupfers bei der Versilberung des Glases 263.

Herrmann (P.), Best. der Reinheit des Saftes der Rübe 263.
Stein (S.), Tafelsirup 264.
Braun (K.) u. Behrendt (E. C.), Fermentative Spaltung der Fette, Öle und Ester 264.
Andés (L. E.), Reinigen und Bleichen von Bienenwachs 265.
Liebermann (C.), Beizenfarbstoffe 265.
Clairmont (W.), Anilinschwarz in Kombination mit Buntreserven unter Eisfarben 265.
Bernthsen, Teerfarbstoffe in neuerer Zeit 266.
Vidal (R.), Einfluß der Substitution bei den Diphenylaminen auf die Erzeugung direkt färbender Schwefelfarbstoffe 266.
Valenta (E.), Sensibilisierungsvermögen einiger Farbstoffe der Cyaningruppe auf Bromsilbergelatine 267.
Zacharias (P. D.) Chemie der Textilfasern 267.
Zell (H.), Neue Methode der quantitativen Best. von Seidechargen 269.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Kaliumoxyd 269*.
Drossbach (G. P.), Trennung des Cers von seinen Begleitern 270*.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Aufschließung des Chromeisensteins zwecks Gewinnung von Chromverbb. 270*. — Darst. von Chromaten und Alkali 271*.
Gin (G.), Reinigung von ferrosulfathaltigen Kupfersulfatlaugen 271*.
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Darst. von Indoxyl, bezw. dessen Derivv. und Homologen 271*.
Knudsen (P.), Darst. von Aminbasen der fetten und aromatischen Reihe durch elektrolytische Reduktion 271*.
Kalle & Co, Darst. von Indigodisulfosäure und Indigo 272*.
Schimmel & Co., Darst. von künstlichem Ylang-Ylangöl 272*.
Escales (R.), Darst. von Leuchtmassen 272*.

Namenregister.

Andés, L. E. 265.
Antoni, W. 244.
Bach, A. 253.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 269.
Bay, I. 237.
Behrendt, E. C. 264.
Bernthsen 266.
Bertel, R. 252.
Berthelot 233.
Blanksma, J. J. 241.
Bouveault, L. 237. 244.
Braun, K. 264.
Bruck, C. 259.
Chassevant, A. 236.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 270. 271.
Chick, H. 253.
Chodat, R. 253.
Clairmont, W. 265.
Coffignier, Ch. 246.
Czapek, F. 253.
Denigès, G. 262.
Denso, J. 261.
Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler 271.
Drossbach, G. P. 270.
Ellinger, A. 254.
Erben, F. 254.
Escales, R. 272.
Franz, F. 254.
Frenzel, C. 232.
Freudenreich, E. von 259.
Freundlich, H. 232.
Fujii, K. 254.
Gin, G. 271.
Goecke, E. 238.
Gross, Th. 235.
Guérin, G. 262.
Guillaume, Ch. É. 234.
Gunts 235.
Guye, Ph. A. 233.
Harries, C. 244.
Herrmann, P. 263.
Hirsch, R. 242.
Holde, D. 260.
Inami, K. 254.
Jungius, C. L. 231.
Kalle & Co. 272.
Kanter, E. H. 234.
Kipping, F. S. 246. 247.
Knorr, L. 249. 250.
Knudsen, P. 271.
Kobert, R. 262.
Kondakow, J. 245.
Kowalevsky, K. 255.
Krumbiegel, E. 250.
Laves, E. 256.
Liebermann, C. 265.
Lobry de Bruyn, C. A. 231.
Luzatto, A. M. 256.
Maillard, L. 248.
Mays, K. 255.
Mentrel 236.
Modrakowski, G. 261.
Mouneyrat, A. 256.
Müller, F. 249.
Nernst, W. 231.
Petruschky, J. 259.
Posternak, S. 236.
Prutz, W. 254.
Pusch, H. 259.
Ramsay, W. 234.
Rogers, L. 257.
Romijn, G. 262.
Rosin, H. 262.
Rotarski, Th. 252.
Ruer, R. 237.
Salaskin, S. 255.
Scholz, H. 256.
Schimmel & Co. 272.
Schubert, F. 242.
Schulten, A. de 234.
Sedlmayr, Th. 258.
Seifert, W. 257.
Sellier, G. 260.
Simonet, A. 237.
Skworzow, V. 245.
Smits, A. 231.
Sommer, A. 238.
Stein, S. 264.
Strömholm, D. 236.
Thibault, P. 243.
Tommasi, D. 234.
Vaillant, V. 243.
Valenta, E. 267.
Vidal, R. 266.
Vignon, L. 237. 238. 263.
Visser, L. E. O. de 235.
Voorthuis, J. A. 262.
Wahl, A. 237. 244.
Walther, R. v. 250. 251.
Wiechmann, F. G. 263.
Wogrinz, A. 237.
Yvon, P. 261.
Zacharias, P. D. 267.
Zell, H. 269.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

8k. E. 8257. Pigmentfarbendrucke. Verfahren zur Herstellung haltbarer —. Englische Wollwaren-Manufaktur (vorm. Oldroyd & Blakeley), Grünberg i. Schl. 10/8. 1902.

8k. E. 8548. Pigmentfarbendrucke, Verfahren zur Herstellung haltbarer und bügelechter —. Englische Wollwaren-Manufaktur (vorm. Oldroyd & Blakeley), Grünberg i. Schl. 18/7. 1902.

Klasse:

12p. N. 6873. CC-Dialkylbarbitursäuren, Verfahren zur Darstellung der —; Zus. z. Anm. N. 6274. Gebr. v. Niessen, Berlin. 20/8. 1902.

12p. N. 6515. CC-Dialkylbarbitursäuren, Verfahren zur Darstellung der —; Zus. z. Anm. N. 6274. Gebr. v. Niessen, Berlin. 23/12. 1902.

12p. N. 6692. CC-Dialkylbarbitursäuren, Verfahren zur Darstellung der —; Zus. z. Anm.

Klasse:

N. 6274. Gebr. von Niessen, Berlin. 23/12. 1902.

22a. F. 17251 o-Oxymonoazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von — aus 1, 7-Dioxynaphtalin. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 2/8. 1902.

23b. B. 24880. Ätherische Öle, Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender, wasserlöslicher —. Gesellsch. zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H., Berlin. 5/6. 1899.

53i. L. 16044. Eiweisspräparat, Herstellung eines — aus Vogeleiern. Dr. E. Laves, Hannover. 28/10. 1901.

85a. K. 28449. Sterilisieren, Verfahren zum Reinigen und — von Wasser und anderen Flüssigkeiten unter Verwendung von elektrischem Strom und atmospärischer Luft. Hermann Koschmieder, Charlottenburg. 25/6. 1902.

16. Juli 1903.

15b. G. 16222. Muster-Übertragung, Verfahren zur — aller Art durch chemische Einwirkung des Originals auf die Übertragungsfläche. Dr. Oscar Gros, Leipzig. 7/11. 1901.

21f. V. 4695. Kohlefäden, Vorrichtung zur Umwandlung von — in Karbidfäden; Zus. z. Pat. 130709. William Lawrence Voelker, London. 26/5. 1902.

22a. C. 11458. Disazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung sekundärer — aus 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol. Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. 10/2. 1903.

85a. B. 33289. Eisenverbindungen, Verfahren zur Entfernung von gelösten — und Manganverbindungen aus Wasser. Anselm Bock, Hannover. 29/4. 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem Gebiete der

reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. W. Staedel.

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden, soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Viennent de paraître

Oeuvres complètes

de

J. C. Galissard de Marignac

publiées par **E. Ador.**

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

(I. 56 et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. 839 pages avec 7 planches.)

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.

Les mémoires originaux de C. de Marignac (— sur les poids atomiques des corps simples, recherches cristallographiques, sur la chaleur spécifique des solutions salines etc. —), publiés à l'origine principalement dans les Archives des sciences physiques et naturelles de Genève, dans les Annales des Mines, dans les Annales de Chimie et de Physique etc., sont peu accessibles aux recherches des Chimistes, c'est pourquoi à la demande de plusieurs savants, ils ont été réunis en volumes.

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. Nr. 4. 22. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Nernst, *Über Molekulargewichtsbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen.* Die Best. erfolgte nach der Methode von V. MEYER in Birnen aus Iridium, die eine Temperatur über 2000° vertrugen. Da die Gefäfse wegen des Preises und der Schwierigkeit, die hohen Temperaturen längere Zeit konstant zu halten, sehr klein sein mufsten, kam es darauf an, kleine Volume zu messen und kleine Einwagen anzuwenden. Die Volumenmessung erfolgte durch Messung der Verschiebung eines Quecksilberfadens in einer Kapillare. Für die Gewichtsbestst. diente eine äufserst empfindliche Wage, die Vf. aus einem dünnen Glasfaden konstruierte, der nach Art einer gewöhnlichen Briefwage funktioniert. Er ruht aber nicht auf einer Schneide, sondern ist mit einem horizontalen, an beiden Seiten festgekitteten Quarzfaden verbunden, so dafs die Wage als Torsionswage arbeitet. Der Glasfaden läuft in einen Zeiger aus, der über einer Skala spielt, u. dessen Verschiebungen mittels Fernrohr abgelesen werden. Bei Belastung mit dem gleichen Gewicht zu verschiedenen Zeiten erwiesen sich die Ausschläge konstant. Es konnte bei den Wägungen eine Genauigkeit von 0,001—0,002 mg erreicht werden. Die Heizung der Birne erfolgte mit Hilfe einer durch Wechselstrom gespeisten Iridiumröhre, die Temperaturmessung auf photometrischem Wege. Zur Molekulargewichtsbest. der *Kohlensäure* kam Calciumcarbonat zur Einwage, für die von *Wasser* Opal. Aufserdem wurden *Quecksilber*, *Chlornatrium* und *Chlorkalium* untersucht. In allen Fällen ergab sich das normale Molekulargewicht, das den Formeln CO_2, H_2O, Hg, NaCl und KCl entspricht. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1903**. 75—82. Göttingen.)
BODLÄNDER.

A. Smits, *Über osmotischen Druck.* Vf. wendet sich gegen die Ansicht, dafs der osmotische Druck nur durch den gelösten Stoff zu stande kommt, resp. dafs ein Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff existiert. Ein durch eine halbdurchlässige Wand hindurchgehender Stoff wird so lange zu der Lsg. treten, bis für ihn innerhalb und aufserhalb der Lsg. gleicher Druck herrscht, und es ist gleichgültig, ob der passierende Stoff innerhalb der Zelle Lösungsmittel oder gel. Stoff ist. Die Ansicht von J. TRAUBE (Ann. der Physik **62**. 490; C. **98**. I. 301), dafs nur W. aus einer verd. Zuckerlsg. in eine konz. gezogen wird, ist eben so falsch wie ihr Gegenteil. Das W. wird zur konz., der Zucker wird zur verd. Lsg. getrieben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 153—58. 30/5. Amsterdam. Chem. Univ.-Lab.)
BODLÄNDER.

C. A. Lobry de Bruyn und **C. L. Jungius**, *Kristallisation und Dissociation in fester Lösung.* CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2040; C. **1901**. I. 1190 u. II. 387) haben gezeigt, dafs sich in wss. Lsg. unter dem Einflusse des Sonnenlichtes *o-Nitrobenzaldehyd*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CHO$, in *o-Nitrosobenzoesäure*, $C_6H_4 \cdot NO \cdot COOH$, umlagert. Dieselbe Umlagerung erfolgt auch in festem Zustande. Dabei wird die Farbe der hellgelben Kristalle grünlich, und die grüne Färbung

wird intensiver, bis sich schliefslich die reine Nitrobenzoesäure aus ihrer zunächst entstandenen festen Lsg. in Nitrobenzaldehyd ausscheidet, u. indem sie in die dimolekulare, farblose Modifikation übergeht eine Hülle von weifsen Kristallen bildet, die an Dicke zunimmt und und schliefslich den Prozefs zum Stillstand bringt, weil sie den Zutritt des Lichtes zu dem Kern verhindert. Die Untersuchung ergibt, dafs die gesättigte Lösung der festen monomolekularen Nitrosobenzoesäure in dem festen Nitrobenzaldehyd 2,6% Säure enthält. Es ist wegen der niedrigen Grenze der Löslichkeit unwahrscheinlich, dafs die Nitrosobenzoesäure dem Nitrobenzaldehyd isomorph ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 298—300. 30/5. Amsterdam. Org.-chem. Lab. d. Univ.) BODLÄNDER.

C. Frenzel, *Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse wässriger Lösungen.* Bei der Aufnahme der Kurven der Zersetzungsspannung von wss. Ammoniak mit kleiner Anode ergab sich hinter dem Hydroxylknick noch ein um 0,05 Volt höher liegender Punkt. Dieser zweite Knickpunkt trat auch bei Unters. anderer Alkalien hervor, und der Abstand vom Hydroxylpunkt blieb immer der gleiche. Zugleich wurde beobachtet, dafs häufig hinter dem die Entladung der Hydroxylionen anzeigenden Punkt und vor dem neuen Knickpunkt der Strom bei steigender Spannung zurückgeht. Es stellte sich heraus, dafs dieser Rückgang des Stromes schwach ist, wenn die Elektrode schon vorher anodisch polarisiert worden war, dafs er aber stark ist, wenn die Anode vorher ausgeglüht war. Bei der Diskussion der Erklärungsmöglichkeit für den zweiten Knickpunkt stellte sich heraus, dafs die Entladung einer anderen Ionenart, die entweder den Lsgg. eigentümlich oder als eine Verunreinigung in ihnen enthalten ist, nicht die Ursache der Erscheinung ist. Auch die Annahme der Überwindung eines Übergangswiderstandes (der mit wachsender, polarisierender EMK. steigt u. ein Minimum erreicht), kann nicht zur Erklärung der Erscheinungen dienen, da die Beobachtungen dieser Erklärung widersprechen. Der Vf. nimmt an, dafs die Ozonbildung sowohl mit dem Rückgang des Stromes als auch mit dem nachherigen Ansteigen zusammenhängt. Er glaubt nicht, dafs die Annahme von GRÄFENBERG (Z. f. Elektrochemie **8**. 397; C. **1902**. I. 1393) richtig ist, wonach Ozon mit $3H_2O$ 6 Hydroxylionen gibt. Dagegen spricht, dafs nach LUTHER und INGLIS (Z. physik. Ch. **43**. 203; C. **1903**. I. 1062) bei Erhöhung der Ozonkonzentration auf das Zehnfache die EMK. um 0,054 steigt. Es müssen also beim Verbrauch oder der B. von einem Molekül Ozon 96540 Coulombs in Bewegung gesetzt werden, nicht die sechsfache Menge, wie es nach der Formel von GRÄFENBERG sein müfste. Der Vf. nimmt also an, dafs der freie Sauerstoff, der in der Anode sitzt, bei Aufnahme der Kurven der Zersetzungsspannung mit den entladenen Hydroxylionen unter B. von Ozon reagiert. Sind die Elektroden vorher ausgeglüht, so ist wenig freier Sauerstoff vorhanden. Nach Entladung der ersten Hydroxylionen werden diese mit dem noch vorhandenen freien Sauerstoff reagieren und Ozon bilden. Der Strom mufs sich aber schwächen, wenn der geringe Vorrat an freiem Sauerstoff verbraucht ist. War die Elektrode vorher anodisch polarisiert, so ist mehr Sauerstoff vorhanden, und der Stromrückgang ist geringer. Übrigens gibt der Vf. keine Formel für die Ozonb. aus molekularem Sauerstoff und Hydroxylgruppen, wonach nur eine Valenzladung für die B. eines Moleküls Ozon verbraucht wird. Auffallend ist es, dafs die auf Ozonb. zurückgeführten Erscheinungen gerade in alkal. Lsgg. beobachtet wurden und nicht in sauren, bei deren Elektrolyse allein Ozon direkt nachweisbar wird. (Z. f. Elektrochemie **9**. 487—96. 11/6. Brünn. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

Herbert Freundlich, *Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyse.* Die Versuche wurden hauptsächlich mit kolloidalen Lsgg. von Arsensulfür, aufserdem mit solchen von Eisenhydroxyd und von Platin angestellt. Beobachtet

wurde die Konzentration verschiedener Salzlsgg., die zu der kolloidalen Lsg. in bestimmter Menge zugesetzt innerhalb einer bestimmten Zeit unter sonst gleichen Bedingungen Flocken von solcher Größe entstehen läßt, daß diese nicht mehr durch ein Filter von gewisser Porenweite gehen. In Bestätigung früherer Ergebnisse fand sich, daß die Ausfällung des Arsentrisulfids hauptsächlich vom Kation abhängt und bei dreiwertigen Kationen stärker ist als bei zweiwertigen, bei diesen stärker als bei einwertigen. Während unter dem Einfluß des Gleichstromes kolloidales Arsentrisulfid zur Anode wandert, geht kolloidales Eisenhydroxyd zur Kathode. Während bei ersterem die Anionen ohne Einfluß auf die Fällung sind, ist beim Eisenhydroxyd die Fällung durch die Natur der Anionen bedingt. Bei gleicher Wertigkeit der fällenden Ionen steigt die fällende Kraft mit der Wanderungsgeschwindigkeit, während bei praktisch gleich stark dissociierten Elektrolyten Ionen von gleicher Wertigkeit und gleicher Wanderungsgeschwindigkeit in äquivalenter Menge gleich stark fällen.

Bei Verss. zur Erklärung der fällenden Wirkung verschiedener Ionen müssen alle Theorien außer Betracht bleiben, die eine Verschiebung des statischen Gleichgewichtes innerhalb der Lsg. durch den Zusatz voraussetzen. Es ergab sich nämlich, daß nicht nur die schließlich in der kolloidalen Lsg. erreichte Konzentration des Fällungsmittels den Grad der Fällung bedingt, sondern auch die Geschwindigkeit des Zusatzes. Daraus und aus anderen Umständen folgt, daß es sich um einen zeitlich ablaufenden Vorgang handelt, wahrscheinlich um Diffusionsvorgänge an der Grenzschicht der reinen Fl. und der darin in feinster Verteilung suspendierten, festen Substanz. Durch die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen aus der einen Seite der Grenzschicht in die andere wird die Potentialdiffe- ren an der elektrischen Doppelschicht, die sich ausbildet, mit verschiedener Geschwindigkeit verringert. Dadurch wird auch die Oberflächenspannung an der Grenzschicht verschieden schnell beeinflußt, und Änderungen dieser bewirken die Ausfällung. (Z. physik. Ch. **44**. 129—60. 23/6. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) Bodl.

Philippe A. Guye, *Elektrolyse der Alkalichloride.* Im Anschluß an die Unterss. von Foerster und seinen Mitarbeitern soll theoretisch festgestellt werden, welche Ausbeute unter bestimmten Versuchsbedingungen erhalten werden kann. Der Fall ist dadurch charakterisiert, daß das durch Elektrolyse entstehende Alkali seinerseits sich an der elektrolytischen Zers. beteiligt. Auf Grund der Hittorfschen Überlegungen wird abgeleitet, daß die „augenblickliche Stromausbeute" bei der gebräuchlichen technischen Anordnung angenähert durch den Ausdruck $r = 1 - nx$ wiedergegeben wird, wo n die Überführungszahl des OH'-Ions und x die an der Elektrolyse teilnehmende Alkalimenge bedeutet. Der Wert r ist bei gegebener Temperatur also praktisch nur eine Funktion der Alkalikonzentration c. Je nachdem die kathodische Fl. bei konstanter Chloridkonzentration erhalten wird oder allmählich verarmt, wird die Funktion durch den analytischen Ausdruck $r = 1/(1 + ac)^{1/3}$ oder $r = 1/(1 + ac)$ wiedergegeben. Der Wert a wird durch Änderung der Konzentration und der Temperatur nur in sehr geringem Maße beeinflußt. (Wird fortgesetzt.) (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **15**. 612—22. 15/6.) Mittasch.

Berthelot, *Galvanische Ketten mit zwei Flüssigkeiten: Elektromotorische Kräfte; Kondensationen; Energieumwandlung an den Elektroden.* Im Anschluß an frühere Veröffentlichungen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 413. 487. 1109; C. **1903**. I. 683. 751. 1392) entwickelt Vf. allgemeine Betrachtungen über die EMK. von Fl.-Ketten, die eine dauernde äußere Elektrolyse hervorzubringen vermögen. Die an der Berührungstelle zweier Fll. entstehende EMK. ist in Fällen, wo Änderung der Molekelzahl und des physikalischen Zustandes (durch Dampf- oder Gasentw.,

Schmelzung oder Erstarrung, Nd.-B. u. Kristallisation) ausgeschlossen ist, der entwickelten Wärmemenge annähernd proportional. Die beobachteten Differenzen sind auf elektrische Kapazitäten u. Kondensationen, sowie auf Energietransformationen beim Stromdurchgang durch die Elektroden zurückzuführen. Unter der Bezeichnung „elektrische Kapazitäten und Kondensationen" beschreibt Vf. die zeitlichen Änderungen der EMK., die durch Änderung der Zusammensetzung des Elektrolyten, endliche Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, beschränkte Diffusionsgeschwindigkeit etc. bewirkt werden. Die Potentialtransformationen, auf welche namentlich die Verschiedenheit der EMK. bei ungleichem Elektrodenmaterial hinweist, bestehen wahrscheinlich in einer Änderung der relativen Verhältnisse zwischen elektrischer, chemischer und thermischer Energie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1497—1505. [22/6.*].) MITTASCH.

Ch. Éd. Guillaume, *Anwendungen der Nickelstahle.* Fortsetzung von S. 6, betreffend die technische Ausführung von Flächenmessungen. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **15**. 623—39. 15/6.) MITTASCH.

Anorganische Chemie.

A. de Schulten, *Über ein Kristallisationsverfahren für schwerlösliche Körper.* Das äufserst einfache Verf. besteht darin, dafs die in einer Zeiteinheit aufeinander reagierenden Substanzmengen genau reguliert und fortwährend u. regelmäfsig nur äufserst geringe Mengen in Rk. gebracht werden. So erhitzte Vf. z. B. eine Lsg. von 10 g $BaCl_2 + 2H_2O$ in 3 l W. und 300 ccm konz. HCl auf dem Wasserbade u. versetzte diese Lsg. tropfenweise (1—2 Tropfen pro Minute) mit 2 l verd. H_2SO_4 (2 g H_2SO_4 pro Liter). Nach 24 Stdn. erschienen am Boden des Kolbens die ersten Barytkristalle, die sich langsam vergröfserten, ohne dafs an der Eintropfstelle der geringste Nd. sich bildete. Innerhalb eines Monats waren 8—9 g dieser zwar nur 0,5 mm grofsen, aber wohl ausgebildeten u. gut mefsbaren Barytkristalle, D^{15}. 4,499, entstanden. Auf analoge Weise erhielt Vf. mefsbare Kristalle von Cölestin und Anglesit. — Läfst man in der oben beschriebenen Weise stark verd. NH_3 auf eine Spuren von freier S. enthaltende Alaunlsg. einwirken, so fällt das $Al(OH)_3$ nicht in amorphen Flocken aus, sondern setzt sich an den Wandungen in Form mkr. Prismen des Hydrargillits ab. Gewonnen wurden ferner in mefsbaren Kristallen: Monätit, Haidingerit, Newberyit, Bobierrit, Hörnesit, Erythrin, Annabergit, Cabrerit, Adamin u. Scheelit, ferner Wismutphosphat und -arseniat, $BiPO_4$, bezw. $BiAsO_4$. Handelt es sich um die Darst. swl. Kristalle, wie z. B. des Annabergits, so empfiehlt es sich, die Lsgg. der beiden Stoffe in viel h. W., und zwar entweder abwechselnd oder miteinander, aber dann an verschiedenen Stellen der Oberfläche des W. eintropfen zu lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1444—46. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

D. Tommasi, *Über die elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorats.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 482—83. 5/6. — C. **1903**. I. 1247.) DÜSTERBEHN.

William Ramsay, *Ein Versuch die relativen Mengen von Krypton und Xenon in der atmosphärischen Luft zu bestimmen.* (Z. physik. Ch. **44**. 74—80. 9/6. — C. **1903**. I. 1069. 1247.) BODLÄNDER.

E. H. Kanter, *Über die Kieselsäure und die Alkali- und Erdalkalisilikate.* (Bull. Soc, Chim. Paris [3] **29**. 478—81. 5/6. — C. **1902**. II. 881 u. **1903**. I. 1400.) DÜSTERBEHN.

Th. Gross, *Elektrolytische Versuche über das Silicium.* Der Vf. will durch Elektrolyse von Kaliumsilikat mit Wechselströmen in Silberschalen einen Körper erhalten haben, der keine Verb. aus den Bestandteilen der verwendeten Materialien ist. (Elektrochem. Ztschr. **10**. 70—71. 11/6.) BODLÄNDER.

L. E. O. de Visser, *Über die Phosphoreszenz des wismuthaltigen in Gegenwart von Spuren von Natrium dargestellten Schwefelcalciums.* Als der Vf. in Fortführung der früheren Versuche (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 441; C. **1902**. I. 553) einen neuen Vorrat von wismuthaltigem Schwefelcalcium aus reinem natürlichem Marmor darstellte, erhielt er ein fast gar nicht phosphoreszierendes Präparat. Die Unters. des alten aus käuflichem gefälltem Calciumcarbonat dargestellten Präparates ergab, daſs dieses eine Spur Alkali enthielt. Auch durch wiederholtes Fällen von Calciumcarbonat mit Ammoniumcarbonat hatte sich diese Spur Alkali nicht entfernen lassen. Wurde jetzt zu dem alkalifreien, natürlichen Calciumcarbonat Natriumcarbonat gegeben, so erhielt Vf. aus diesem ein wismuthaltiges Schwefelcalcium von guter Phosphoreszenz. Die Phosphoreszenz nimmt mit steigendem Alkaligehalt zu, bis auf 1 Atom Natrium 800 Atome Calcium kommen, u. bleibt dann konstant oder nimmt ab. Das Maximum der Phosphoreszenz bei steigendem Wismutgehalt wird bei gleichem Wismutgehalt erreicht, wenn man ein alkaliarmes oder alkalireiches Calciumcarbonat anwendet. Das Natriumcarbonat vermehrt oder vermindert aber nicht die Wirkung des Wismuts, sondern es erleichtert nur die B. der festen Lsg. von Schwefelwismut in Schwefelcalcium. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 133 bis 138. 30/5. Schiedam.) BODLÄNDER.

Guntz, *Über die Darstellung des Bariums.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1902**. I. 14.) Nachzutragen ist folgendes. Vf. beschreibt einige Vorsichtsmaſsregeln, welche das Herausspritzen des Amalgams aus dem Schiffchen und das Zerspringen der Porzellanröhren verhindern sollen. Zur Darst. gröſserer Mengen von Ba ist es notwendig, das 3%ige Amalgam vorher auf etwa 65% Ba anzureichern. Zu diesem Zweck wird das 3%ige Amalgam durch Erhitzen in einer guſseisernen Retorte in einer H-Atmosphäre unter vermindertem Druck auf etwa 10% Ba konz. und die entstehende brüchige, feinkörnige, metallische M. sodann in einem groſsen eisernen Schiffchen in einer Porzellanröhre im Vakuum langsam auf Dunkelrotglut erhitzt, bis ein Amalgam von etwa 65% Ba resultiert, das in der l. c. beschriebenen Weise weiter behandelt wird. Das auf diese Weise gewonnene metallische Ba enthält noch Spuren von Hg u. auſserdem Spuren von Fe (letztere aus dem Schiffchen), von denen es kaum zu befreien ist; D^0. 3,8 (nicht korrigiert). Es besitzt auf der frischen Schnittfläche die Farbe des Zinns, wird an der Luft durch N-Aufnahme rasch grau, später schwarz und ist in Pulverform an der Luft häufig selbstentzündlich. In reinem Zustande weich (etwas härter wie Pb), ist das Ba brüchig, wenn es einige Prozente Hg enthält. Es schm. bei etwa 850°, verflüchtigt sich bei 950°, verdampft bereits rasch bei 1150° und siedet im Vakuum. Absorbiert H und N, greift in geschmolzenem Zustande alle Metalle, am wenigsten Fe, an, ist ll. in absolutem A., verändert sich in trockenem Bzl., Petroleum und trockener CO_2 nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 483—90. 5/6. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Guntz, *Über die basischen Salze des Bariums.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1903**. I. 951.) Nachzutragen ist folgendes. Metallisches Ba reagiert auf $BaCl_2$, wenn die M. im Vakuum langsam auf 850° erhitzt wird, unter B. von *basischem Bariumchlorid*, BaCl. Letzteres bildet eine braune, kristallinische M., die durch W. unter Entw. von H zers. wird und sich im Vakuum bei 1000° in Ba und $BaCl_2$ spaltet. Die B. des basischen Chlorids erklärt den Miſs-

erfolg der Verss., metallisches Ba durch Elektrolyse von geschmolzenem $BaCl_2$ darzustellen. Das zu Beginn der Elektrolyse entstehende Ba löst sich im geschmolzenen $BaCl_2$ auf und bildet an der Kathode BaCl, welch letzteres, die Leitfähigkeit des geschmolzenen $BaCl_2$ und infolgedessen die Stromstärke verringernd, an der Anode unter Cl-Aufnahme $BaCl_2$ regeneriert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 490 bis 492. 5/6. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Mentrel, *Einwirkung des Ammoniakgases bei niedriger Temperatur auf das Barium (Bariumammonium)*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 493—503. 5/6. — C. **1902**. II. 1443 u. **1903**. I. 276.) DÜSTERBEHN.

D. Strömholm, *Quecksilberchlorid und Wasser*. (Vgl. J. pr. Chem. **66**. 442; C. **1903**. I. 560.) Die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Ä. steigt auf mehr als das Doppelte, wenn dem Ä. W. zugesetzt wird. Dieses Verhalten kann dazu dienen, den Wassergehalt des Ä. genau zu bestimmen. Wenn man den Ä. statt mit Quecksilberchlorid mit verschiedenen Doppelsalzen desselben sättigt, die für sich in Ä. nicht merklich l. sind, sondern nur Quecksilberchlorid an ihn abgeben, so steigt gleichfalls die vom Ä. aufgenommene Menge Quecksilberchlorid, wenn der Wassergehalt steigt. Die relative Zunahme der Löslichkeit bei Wasserzusatz ist um so gröfser, je weniger Quecksilberchlorid das Doppelsalz an reinen Ä. abgibt. Der Vf. schliefst hieraus, dafs das Quecksilberchlorid in Form von Hydraten, z. B. $(HgCl_2)_2H_2O$ und anderen in der Lsg. in wasserhaltigem Ä. enthalten sei. Die genaue Formel der festen Hydrate läfst sich auch bei Variation des Wassergehaltes nicht ermitteln, da die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für keine Formel gute Konstanz ergibt. In reinem Ä. ist Quecksilberchlorid monomolekular. Die Löslichkeit von Sublimat in W. wird durch Ä. wenig beeinflufst. Feste Hydrate des Quecksilberchlorids sind nicht bekannt. Auf gewisse einfache Beziehungen zwischen den Beständigkeitskonstanten in einer Reihe von Quecksilberchloriddoppelsalzen des Typus $RCl\cdot(HgCl_2)_n$ bei wechselnden Werten von n, die Vf. schon in früheren Unterss. hervorgehoben hat, weist er unter Zufügung gewisser Ergänzungen u. Berichtigungen nochmals hin. (Z. physik Ch. **44**. 63—73. 9/6. Upsala.) BODL.

A. Chassevant und **S. Posternak**, *Über einige Eigenschaften des kolloidalen Silbers*. (Vgl. HANRIOT, C. **1903**. I. 916.) Vff. haben nach einer dem CAREY LEA-schen Eisencitratverfahren analogen Methode kolloidales Silber dargestellt und ein amorphes, etwas schillerndes Prod. von grauem, metallischem Aussehen erhalten, welches 90,08% Ag, etwas Fe und Citronensäure, aber keine albuminoiden Substanzen enthielt. Dieses kolloidale Ag war fast unl. in W., l. dagegen in NH_3 u. Alkalien mit schön dunkelbrauner Farbe. Verd. Mineralsäuren fällten es aus diesen Lsgg. wieder aus. Überschüssige verd. Essigsäure erzeugte eine braune, saure Lsg. mit allen Eigenschaften des kolloidalen Ag, die sich erst nach einigen Stunden trübte. Überschüssige HNO_3 entfärbte die Lsg. Natriumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Barytw., Kupfersulfat, Silbernitrat, Nickelsulfat etc. fällten das kolloidale Ag aus seinen Lsgg. völlig aus, Reiben des kolloidalen Ag in einem Achatmörser verringerte die Löslichkeit des Prod. Beim Elektrolysieren der alkal. Lsg. schied sich kolloidales Ag am positiven, beim Elektrolysieren der essigsauren Lsg. am negativen Pol ab. Nach Ansicht der Vff. ist die verschiedene Richtung, welche der elektrische Strom den physikalischen Teilchen des kolloidalen Ag in saurer und alkal. Lsg. erteilt, nicht auf die chemischen Eigenschaften dieses Körpers, sondern auf die elektrostatische Ladung zurückzuführen, welche durch die in diesen Lsgg. meist beweglichen Ionen auf jene Teilchen übertragen werden. — Das Gesamtbild der Rkk. zeigt, dafs das von den Vff. dargestellte Prod. die Eigen-

schaften eines Kolloids besitzt, und daſs ihm eine bestimmte chemische Funktion nicht zukommt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 543—46. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Ruer, *Über die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen.* (Z. physik Ch. **44**. 81—113. 9/6. — C. **1903**. I. 917.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

L. Bouveault u. **A. Wahl**, *Über das Nitroisobutylen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 517—19. 5/6. — C. **1901**. I. 218 u. **1902**. II. 21.) DÜSTERBEHN.

Adolphe Simonet, *Über die Verbindungen der sechswertigen Alkohole mit den Mononitrobenzaldehyden.* Vf. hat nach dem Verf. von MEUNIER (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1530; C. **94**. II. 195) Mannit, Sorbit u. Dulcit mit den Nitrobenzaldehyden in Rk. gebracht und gefunden, daſs die Zus. der Verbb. wie die der Benzaldehydverbb. eine verschiedene ist. Mannit verbindet sich mit 3 Mol. m- und 1 Mol. p-, Sorbit mit 2 Mol. m- und 1 Mol. p- und Dulcit mit je 1 Mol. m- und p-Nitrobenzaldehyd. Verbb. des o-Nitrobenzaldehyds lieſsen sich nicht darstellen. — *Tri-m-nitrobenzalmannit*, $C_6H_9O_6(CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_3$, weiſse, kristallinische, licht- und luftbeständige Flocken aus Bzl., F. 254°, unl. in W. und Ä., swl. in h. A., zl. in h. Bzl., ziemlich beständig selbst gegen konz. SS. — *Mono-p-nitrobenzalmannit*, $C_6H_{12}O_6(CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)$, weiſse Nadeln aus A., F. 196° (korr.: 198,5°), unl. in W., wl. in h. Bzl., wird durch verd. h. SS. ziemlich leicht zers. — *Di-m-nitrobenzalsorbit*, $C_6H_{10}O_6(CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, weiſses, kristallinisches Pulver aus A., F. 217° (korr.: 220°), unl. in W., l. in sd. A., wird durch h. verd. SS. ziemlich leicht zers. — *Mono-p-nitrobenzalsorbit*, $C_6H_{11}O_6(CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)$, weiſse, licht- u. luftbeständige Nadeln aus A., F. 202° (korr.: 204,5°), unl. in W. und Ä., wl. in sd. Bzl., l. in h. A., wird durch h. verd. SS. leicht zers. — *Mono-m-nitrobenzaldulcit*, $C_6H_{12}O_6(CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)$, weiſse Nadeln aus Nitrobenzol (Lsg. darf nicht bis zum Kp. erhitzt werden), F. 252° (korr.: 256,5°), unl. in W. und fast allen üblichen Lösungsmitteln, ll. in h. Nitrobenzol. — *Mono-p-nitrobenzaldulcit*, weiſse Nadeln aus Anilin, F. 184° (korr.: 186°), unl. in fast allen Lösungsmitteln, ll. in h. Anilin und h. Nitrobenzol, kristallisiert jedoch nicht aus letzterem, wird durch h. verd. SS. leicht zersetzt. — Analoge Verbb. des Anisaldehyds lieſsen sich nicht darstellen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 503—7. 5/6. Berlin. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Léo Vignon u. **I. Bay**, *Über die Verseifung der Salpetersäureester.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 507—9. 5/6. — C. **1902**. II. 1094.) DÜSTERBEHN.

A. Wogrinz, *Notiz über α-Isopropyl- und α-Dimethyl-β-oxybuttersäure.* Der seinerzeit (Monatshefte f. Chemie **22**. 1; C. **1901**. I. 671) aus Isovaleraldehyd und Acetaldehyd gewonnene *Aldol* $C_7H_{14}O_2$ hat sich als *α-Isopropyl-β-oxybutyraldehyd*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH(CHO) \cdot CH(CH_3)_2$, erwiesen; es ergab sich dies aus der Identität der bei der Oxydation des Aldols entstehenden *Oxysäure* $C_7H_{14}O_3$ mit *α-Isopropyl-β-oxybuttersäure*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$, welch letztere auf synthetischem Wege durch Reduktion und gleichzeitige Verseifung von *Isopropylacetessigester* mit Hilfe von Na-Amalgam bereitet wurde. Sie bildet einen klaren, fast farblosen Sirup, hat Kp_{12-15}. 144—148°, Kp_{30-35}. 160—165°, sd. bei gewöhnlichem Druck fast unzers. bei 250° und ist ll. in A. und Ä., unvollständig l. in W.; letzteres dürfte auf innere Veresterung zurückzuführen sein. — *α-Dimethyl-β-oxybuttersäure*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, welche aus *Dimethylacetessigester* u. Na-Amalgam dargestellt wurde, ist gleichfalls ein zäher Sirup; sie hat Kp_{15-16}. 143—145°, Kp_{22}. 150°, ist l.

in W., A., Ä. u. liefert ein in weifsen Warzen kristallisierendes, in W. ll. Ca-Salz von der Zus. $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Eine B. von Isobuttersäure beim Erhitzen der S. unter gewöhnlichem Druck liefs sich nicht beobachten. — Die mit ihr isomere, von BRAUN (Monatshefte f. Chemie **17**. 211; C. **96**. II. 83) dargestellte *β-Oxy-γ-dimethylbuttersäure* hat Kp_{35}. 165—166°, Kp_{45}. 173—175°. (Monatshefte f. Chemie **24**. 245 bis 250. 12/6. [19/3.*] Wien. II. chem. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) HENLE.

Léo Vignon, *Konstitution der Nitrocellulosen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 509—11. 5/6. — C. **1903**. I. 1081.) DÜSTERBEHN.

Léo Vignon, *Nitrierte Zellulose.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 511—13. 5/6. — C. **1903**. I. 1081.) DÜSTERBEHN.

Léo Vignon, *Lösliche Zellulose.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 513—15. 5/6. — C. **1903**. I. 1176.) DÜSTERBEHN.

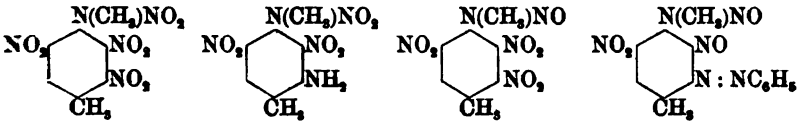
Emil Goecke, *Über die elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd.* LOEB hat gefunden (Z. f. Elektrochemie **4**. 428; C. **98**. I. 986), dafs bei der elektrolytischen Reduktion von p-Nitrotoluol in alkoh. salzsaurer Lsg. und Ggw. von Formaldehyd p-Dimethyltoluidin u. daneben eine Verb. entsteht, der LOEB die Formel $CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$ eines *Dimethylentoluidins* zuschreibt. Einen Körper von ähnlichen Eigenschaften hatte TRÖGER durch Einw. von nascierendem Formaldehyd auf p-Toluidin erhalten und ihm die Formel $CH_2(CH:NC_6H_4CH_3)_2$ zugeschrieben (J. pr. Chem. **36**. 236; C. **87**. 1459). Tatsächlich sind beide Verbb identisch. Dafs die Formel der Verb. die ihr von LOEB zugeschriebene ist, ergibt sich daraus mit Sicherheit, dafs die nach TRÖGER oder nach LOEB dargestellte Base bei der elektrolytischen Reduktion p-Dimethyltoluidin liefert. Übrigens ist es wahrscheinlich, dafs die Base polymer ist und ein Derivat des Trimethylentriamins ist. Das *Trimethylentritoluidin* kristallisiert aus verd. A. in nahezu weifsen, langen Nadeln, deren F. nach mehrfacher Umkristallisation von 126—127° auf 136° steigt. Durch Zinn und HCl läfst sich die Base nicht reduzieren, sondern nur elektrolytisch, wobei Dimethyltoluidin in geringer Menge entsteht. Durch Essigsäureanhydrid wird die Base in ein aus Essigsäureanhydrid in glitzernden Blättchen kristallisierendes Acetylderivat umgewandelt. (Z. f. Elektrochemie **9**. 470—73. 4/6. Bonn. LOEB.) BODLÄNDER.

A. Sommer, *Über die Einwirkung von Aminen auf Derivate des Trinitro-p-toluidins.* 1. Einw. von Aminen auf Trinitrotolylmethylnitramin. Zur Darst. des letzteren (Formel I.) wurde zunächst nach PINNOW (J. pr. Chem. [2] **62**. 505; C. **1901**. I. 254), aber unter Anwendung eines Rührwerks, das Gemisch von zwei isomeren *Dinitrotolylmethylnitraminen* dargestellt und dieses durch Eintragen in das doppelte Gewicht Valentiner HNO_3, D. 1,5, in das *Trinitroprod.*, F. 156,5° (vgl. auch PINNOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 838; C. **97**. I. 1025), übergeführt. Dasselbe liefert (5,8 g), mit 58 ccm A. angerieben, bei etwa einstündigem Erhitzen mit 15 ccm NH_3, D. 0,91, im Druckkolben auf 100° das *Dinitromethylnitramidotoluidin*, $C_8H_9O_6N_5$ (Formel II.), aus A. braungelbe, rechteckige Tafeln, F. 178 bis 178,5°, sll. in h. Eg. und Aceton, unl. in Lg. — *Dinitronitramidomethylphenyltoluidin*, $C_8H(CH_3)^4(NO_2)_2^{2,6}[N(NO_2)CH_3]^1(NHC_6H_5)^5$. B. aus 3 g des Nitramins, 3 g Anilin und 20 ccm A. Aus absol. A. derbe, würfelförmige, hellbraune Kristalle, F. 134°, ll. in Essigäther. Dafs die B. dieses Körpers und der analogen gemäfs LAUBENHEIMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 768. 1828) unter Entwicklung von HNO_2 nach der Gleichung:

$$C_6H(NO_2)_3(CH_3)[N(NO_2)CH_3] + C_6H_5NH_2 = C_6H(NO_2)_3(CH_3)[N(NO_2)(CH_3)](NHC_6H_5) + HNO_2$$

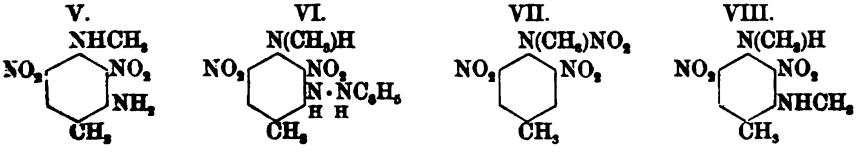
vor sich gegangen war, liefs sich durch den Nachweis von *Diazoamidobenzol* in den Mutterlaugen — dessen B. durch die Einw. von HNO_2 auf $C_6H_5NH_2$ zu erklären ist — bestätigen. — *Dinitronitramidomethyl-p-tolyltoluidin*, $C_6H(NO_2)_2^{2,6}(CH_3)^4[N(NO_2)CH_3]^1(NHC_6H_4CH_3)^5$, analog erhalten, aus A. und Aceton dunkelorangerote Nadeln, F. 184°. — *Dinitronitramidomethyl-β-naphtyltoluidin*, $C_6H(NO_2)_2^{2,6}(CH_3)^4[N(NO_2)CH_3]^1(NHC_{10}H_7)^5$, aus A. goldgelbe Blättchen, F. 131°. Die Einführung eines Amins in das Nitramin erfolgte um so schwieriger, je negativer dasselbe war. — *Dinitronitramidomethyl-p-chlorphenyltoluidin*, $C_6H(CH_3)^4(NO_2)_2^{2,6}[N(CH_3)NO_2]^1(NHC_6H_4Cl)^5$. B. aus 3 g des Nitramins, A. und 5 g p-Chloranilin. Aus A. + Aceton eigelbe Nadeln, F. 193°, wl. in A., Bzl. u. Lg. — *Dinitronitramidomethyldimethyltoluidin*, $C_6H(NO_2)_2^{2,6}(CH_3)^4[N(CH_3)NO_2]^1[N(CH_3)_2]^5$. B. bei 20 Min. langem Erhitzen von 3 g Nitramin, etwa 15 ccm A. und 3 g einer 33%ig. alkoh. Lsg. von Dimethylamin im Einschlufsrohr auf dem Wasserbade. Aus A. bronzegelbe Nadeln. F. 126—127°. Bei der Einw. von Phenylhydrazin (4 Mol.) auf das Nitramin, bezw. auf das demselben entsprechende *Nitrosamin* (Formel III.) entsteht das *Methylnitrosonitromethylnitrosamidoazobenzol* (Formel IV.), aus A. und etwas Xylol hellgelbe, seidenartig glänzende Nadeln, bei 174° unter plötzlicher Zers. schm., swl. in A., Aceton, unl. in Lg. Für die angenommene Konstitution spricht die Bildungsweise des Körpers, die Vf. noch näher durch Gleichungen veranschaulicht.

I. II. III. IV.



2. Einw. von Aminen auf Trinitromethyl-p-toluidin. Zur Darst. des letzteren (vgl. PINNOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 838) wird eine Lsg. von 20 g Trinitrotolylmethylnitramin mit 13 g Phenol in 80 ccm Amylalkohol nach Zusatz von weiteren 6 ccm Amylalkohol + 3 ccm konz. H_2SO_4 6 Stunden lang gekocht. F. 115—125°, ganz rein 129°. — *Dinitromethyltoluylendiamin*, $C_6H(NO_2)_2[N(CH_3)H](CH_3)(NH_2)$ (V.). B. bei einstündigem Erhitzen von 4,2 g Trinitromethyl-p-toluidin mit 42 ccm A. und 42 ccm NH_3, D. 0,91, in der Druckflasche auf 100°. Orangefarbene, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom gelben Reflex, F. 206—208°. (Pt-Salz und Pikrat, swl.) Dasselbe Prod. entsteht nun auch — ein Beweis für die Gleichartigkeit der aus dem Nitramin und dem Toluidin hervorgegangenen Körper — beim zweistündigen Erhitzen von Dinitromethylnitramidotoluidin mit der doppelten Menge Phenol im H_2SO_4-Bade auf 140—160°. — *Dinitromethylphenyltoluylendiamin*, $C_6H(NO_2)_2^{2,6}(CH_3)^4[N(CH_3)H]^1(NHC_6H_5)^5$. B. aus Trinitromethyltoluidin (1 Mol.) und Anilin (3 Mol.). Aus Toluol rote, dicke Prismen, aus Aceton u. Ä. dünne Nadeln, F. 197°. — *Dinitromethyl-p-tolyltoluylendiamin*, $C_6H(NO_2)_2^{2,6}(CH_3)^4[N(CH_3)H]^1(NH\cdot C_6H_4CH_3)^5$. Aus A. blutrote Nadeln, F. 164°. — *1-Methyl-3,5-dinitro-4-methylamido-6-hydrazobenzol*, $C_{14}H_{15}O_4N_5$ (Formel VI.). B. auf Zusatz von 3 g Phenylhydrazin zu der h. alkoh. Lsg. von 1 g Trinitromethyltoluidin. Aus Aceton verfilzte Aggregate von karminroten Kristallen, F. 155°.

V. VI. VII. VIII.



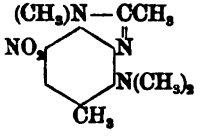
3. Unterss. über die Konstitution der obigen Verbb. Positive Ergebnisse lieferten folgende Verss.: a) *Dinitromethylnitramidotoluidin* (II.) ergab, mit Äthylnitrit diazotiert, bei Ggw. von A. nach der GRIESSschen Rk. das bereits bekannte *Dinitrotolylmethylnitramin*, $C_8H_8O_6N_4$ (Formel VII.), F. 137°. — b) *Dinitrodimethyltoluylendiamin*, $C_9H_{12}O_4N_4$ (Formel VIII.) entsteht bei Einw. von Methylamingas, bezw. einer 33%ig. wss. Methylaminlsg. auf Trinitromethyltoluidin in A. in zwei Modifikationen: α) eine stabilere rote Verb., F. 169—170°, die allerdings beim Lösen in viel k. Aceton bei völliger Abwesenheit von A. und Fällen mit W. in die unbeständigere β) gelbe Verb. übergeht, welch letztere beim Erhitzen auf 110°, bezw. beim Erwärmen in irgend welchem Lösungsmittel in die rote Modifikation sich verwandelt. Beide Modifikationen geben unter gleichen Konzentrationsverhältnissen mit wss. KOH 1. das *Dinitrokresorcin*, $C_6H(OH)_2^{1,3}(CH_3)^4(NO_2)_2^{2,6}$, F. 90°. — Aus der Bildung dieses bereits von v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3136) erhaltenen Körpers ergibt sich einmal die relative Stellung der beiden Amidoreste zu einander in den beschriebenen Verbindungen, die lediglich in Frage kam, und ferner wird dadurch die Theorie von v. KOSTANECKI über die Anordnung der Nitrogruppen bestätigt und 2) beim kurzen Erhitzen mit KOH bei Elimination nur einer Methylamidogruppe das *Dinitromethylamido-p-kresol*, $C_6H(OH)^1(NO_2)_2^{3,5}(NH\cdot CH_3)^2(CH_3)^4$, aus A. lange, gelbe Nadeln von etwas bläulichem Reflex, F. 177°. — Ganz analog bildet *Dinitromethyltoluylendiamin*, $C_6H(NHCH_3)^1(NO_2)_2^{3,5}(NH_2)^2(CH_3)^4$, bei längerem Kochen mit NaOH das *Dinitrokresorcin*, bei kürzerer Einw. das *Dinitroamidokresol*, $C_6H(OH)^{1,4}(NO_2)_2^{3,5}(NH_2)^2$, aus A. braunrote Nadeln, F. 141—142°. — c) *Trinitro-o-kresol*, $C_6H(OH)^2(CH_3)^4(NO_2)_3^{1,3,5}$, nach NOELTING und COLLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 265) aus o-Toluidin dargestellt, liefert (1 g Rohprodukt) bei 10 Min. langem Kochen mit 20 ccm NaOH, D. 1,3, das oben erwähnte *Dinitrokresorcin* (Beweis für seine Konstitution). Eine h. alkoh. Lsg. von Trinitro-o-kresol (3 g) bildet mit 5 g 33%ig. Methylaminlsg. das *Methylaminsalz* des *Dinitromethylamido-o-kresols*, $C_6H(NHCH_3)^1(NO_2)_2^{3,5}(ONH_2CH_3)^4$, goldgelbe Nädelchen, bei 208° sich zers., l. in k. W., aus dessen wss. Lsg. verd. H_2SO_4 das *Dinitromethylamido-o-kresol*, $C_6H(NHCH_3)^1(NO_2)_2^{3,5}(OH)^2(CH_3)^4$, aus A. rote Nadeln, F. 151°, ausfällt. Aus der Darst. dieses Isomeren des oben beschriebenen Dinitromethylamidokresols, F. 177°, folgt, daſs dieses die obige Konstitution besitzt, d. h. sich vom p-Kresol ableitet. — Das aus der h. wss. Lsg. obigen Methylaminsalzes mittels h. $AgNO_3$-Lsg. gewonnene entsprechende Ag-Salz, blutroter, grobkörniger Nd., gibt (3 g), in CH_3OH suspendiert, mit 1,4 g CH_3J bei 40° den *Dinitromethylamido-o-kresylmethyläther*, $C_6H(NHCH_3)^1(NO_2)_2^{3,5}(OCH_3)^2(CH_3)^4$, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 117,5°, ll. in A. und Ä. Der analog gewonnene entsprechende *Äthyläther*, $C_6H(NHCH_3)^1(NO_2)_2^{3,5}(OC_2H_5)^2(CH_3)^4 + C_2H_5OH$ (?), zuerst bei etwa 95° u. dann definitiv bei 160° schm., liefert mit konz. absol. alkoh. NH_3 im Einschluſsrohr auf 100° erhitzt, das bereits beschriebene *Dinitromethyltoluylendiamin*, $C_6H(NHCH_3)^1(NO_2)_2^{3,5}(NH_2)^2(CH_3)^4$, F. 206 bis 208°. Mit dieser Überführung ist sowohl das von NÖLTING hergestellte Trinitro-o-kresol als auch die in vorliegender Arbeit behandelte Körperklasse in Bezug auf Konstitution vollkommen charakterisiert.

Das mehrfach erwähnte Gemisch der beiden *Dinitrotolylmethylnitramine* liefert mit NH_3 im Einschluſsrohr *β-Dinitrotolylmethylnitramin*, $C_6H_2[N(CH_3)NO_2]^1(NO_2)_2^{3,5}(CH_3)^4$, ockergelbe Nadeln, F. 122°, das bei 6-stünd. Kochen in amylalkoh. Lsg. mit Phenol und einigen Tropfen H_2SO_4 das oben erwähnte, von PINNOW beschriebene *Dinitromethyltoluidin*, $C_6H_2[N(CH_3)H]^1(NO_2)_2^{3,5}(CH_3)^4$, gibt. Das γ-Nitramin ist dabei zweifellos in die *Verb.* $C_6H_2[N(CH_3)NO_2]^1(NO_2)^3(NH_2)^5(CH_3)^4$ übergegangen, die nicht rein zu erhalten war.

4. Nitrosoderivate der gebildeten sekundären Amine. *Dinitrodinitrosodimethyltoluylendiamin*, $C_6H[N(CH_3)NO]^1(NO_2)_2^{3,5}[N(CH_3)NO]^2(CH_3)^4$. B. aus der Eg.-

Lsg. der roten Modifikation des Dinitrodimethyltoluylendiamins mittels $NaNO_2$. Aus A. sehr beständige, fast weiße, glänzende, u. Mkr. durchsichtige Blättchen, F. 132°, nur beim Kochen mit Eg. sich zum Teil zers. Die entsprechende *Mononitrosoverb.*, das *Dinitronitrosodimethyltoluylendiamin*, $C_6H[N(NO)CH_3]^1(NO_2)_2^{3,5}(NHCH_3)^2(CH_3)^4$, entsteht nur auf dem Umwege aus dem entgegen PINNOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 839) recht beständigen *Trinitrotolylmethylnitrosamin*, $C_6H[N(NO)CH_3]^1(NO_2)_2^{3,5,6}(CH_3)^4$, durch Versetzen seiner h. alkoh. Lsg. (1 g) mit (1 g) wss. 33%ig. Methylaminlsg. Aus Aceton leuchtend hellgelbe Nädelchen, F. 186—187°, wl. in den meisten Solvenzien, aus Eg. goldgelbe, prismatische Stäbchen unter teilweiser Zers. Liefert in Eg.-Lsg. mit $NaNO_2$ die obige Dinitrosoverb., F. 132°. — *Dinitronitrosomethyltoluylendiamin*, $C_6H[N(NO)CH_3]^1(NO_2)_2^{3,5}(NH_2)^2(CH_3)^4$. B. aus Trinitrotolylmethylnitrosamin mittels NH_3. Aus A. braungelbe Prismen, F. 164°. Alle diese Nitrosokörper zers. sich sofort nach dem Schm. — *Dinitrodinitrosomethylphenyltoluylendiamin*, $C_6H[N(CH_3)NO]^1(NO_2)_2^{3,5}[N(C_6H_5)NO]^2(CH_3)^4$. B. aus Dinitromethylphenyltoluylendiamin u. NH_3. Aus Bzl. + Lg. schwefelgelbe, zu Kugeln gruppierte Nadeln, bei etwa 100° anfangend, sich zu zersetzen. Die entsprechende Mononitrosoverb., das *Dinitronitrosomethylphenyltoluylendiamin*, $C_6H[N(CH_3)NO]^1(NO_2)_2^{3,5}(NHC_6H_5)^2(CH_3)^4$, ist ebenfalls wieder nur auf dem Umwege (s. oben) aus Trinitrotolylmethylnitrosamin erhältlich. Aus A. + Bzl. orangefarbene Nadeln, F. 122°, die mit $NaNO_2$ die entsprechende (s. o.) Dinitrosoverb. bilden. — *Dinitromethylnitramidonitrosophenyltoluidin*, $C_6H[N(CH_3)NO_2]^1(NO_2)_2^{3,5}[N(C_6H_5)NO]^2(CH_3)^4$. B. aus Dinitromethylnitramidophenyltoluidin in Eg. mittels $NaNO_2$. Aus Bzl. + A. weißgelbe Nadeln, F. 141° unter Zers. Die *Dinitrosoverb.* des *Dinitrodimethyltoluylendiamins* (vgl. oben) ergab beim Erhitzen anscheinend ein Gemisch von *Dinitronitrosomethyltoluidin* und *Dinitromethyltoluidin*, F. etwa 186°. Bei einem ferneren Vers., die Methylamidogruppe durch H zu ersetzen, lieferte das *Trinitromethyltoluidin*, in konz. HNO_3 suspendiert und mit HNO_3-Gas gesättigt, beim Eingießen in sd. A. das *Trinitrotolylmethylnitrosamin*, $C_8H_7O_7N_5$. — Das *Dinitrodimethyltoluylendiamin*, $C_6H(NHCH_3)_2^{1,2}(NO_2)_2^{3,5}(CH_3)^4$, bildet, ebenso behandelt, die entsprechende *Dinitrosoverbindung*.

5. **Reduktionsversuche.** *Dinitrotrimethyltoluylendiamin*, $C_6H(NHCH_3)^1(NO_2)_2^{3,5}[N(CH_3)_2]^2(CH_3)^4$. B. aus einer h. alkoh. Lsg. von 6,4 g Trinitromethyltoluidin und 6 g einer 33%ig. alkoh. Lsg. von Dimethylamin. Aus A. gelbe Nädelchen, F. 115°. Dasselbe (5 g) liefert, nachdem es durch monatelanges Aufbewahren, bezw. durch etwa 8-stünd. Stehen im Trockenofen bei 100° sich offenbar irgendwie verändert hat, bei der Reduktion nach BEILSTEIN (LIEBIGs Ann. **155**. 14), in etwa 25 ccm A. suspendiert, nach Zusatz von 5 g konz. NH_3 u. nach Einleiten von H_2S bis zur Sättigung bei 30° nach mehreren Tagen das *Nitrotrimethyltriamidotoluol*, $C_6H[N(CH_3)H]^1(NH_2)^2[N(CH_3)_2]^3(CH_3)^4(NO_2)^6$, aus der mit Eisstücken versetzten Lsg. in wenig k. A. braune, u. Mkr. durchscheinende Prismen, F. 61,5—62°, sll. in allen Solvenzien, bei jeder Erwärmung über 70° verschmierend. Dasselbe gibt rein (0,6 g) mit 0,3 g Acetanhydrid bei ½-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade das *Nitromethyldimethylamidodimethylbenzimidazol* beistehender Formel in sehr geringer Ausbeute. Aus alkoh. Lsg. auf Zusatz von NH_3 und W. nach dem Erkalten gelbe Blättchen von bläulichem Reflex, F. 146,5°. (J. pr. Chem. [2] **67**. 513—73. 3/6. Dresden. Organ.-chem. Inst. Techn. Hochschule.) ROTH.



J. J. Blanksma, *Über die intramolekulare Umlagerung bei den Halogenacetaniliden und ihre Geschwindigkeit.* II. In seiner früheren Mitteilung (Rec. trav.

chim. Pays-Bas **21**. 366; C. **1903**. I. 141) hat Vf. gezeigt, dafs die Umlagerung des *Acetchloranilids*, $C_6H_5NCl \cdot COCH_3$, in *p-Chloracetanilid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH_3$, eine Rk. erster Ordnung ist. Derselbe Verlauf der Rk. bleibt bestehen, wenn man die Mengen der Essigsäure, des A. und des W. und die des Katalysators (HCl) verändert. Verdünnung sowohl des A. wie der Essigsäure mit W. verringern die Geschwindigkeit der Umlagerung. Vermehrung der Salzsäure steigert die Umwandlungsgeschwindigkeit. (Übrigens ergibt sich angenähert, dafs die Umwandlungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen dem Quadrat der Konzentration der Salzsäure proportional steigt. Ref.) Aus den Kurven ergibt sich, dafs in W. ohne Katalysator die Umwandlungsgeschwindigkeit Null wäre, ebenso auch in Essigsäure oder A. ohne Katalysator. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 290—97. 30/5. Amsterdam. Org.-chem. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

R. Hirsch, *Über die Konstitution der Nitrophenole und Nitraniline.* Löst man je 1 g *o-*, *m-* und *p-Nitrophenolnatrium* in 2500 ccm W. und erwärmt die Lsgg., so ändert m-Nitrophenol die Farbe nicht wesentlich, während die beiden anderen Lsgg. sich intensiv färben. Beim Erkalten geht die Färbung wieder zurück, aber nicht dem Rückgange der Temperatur entsprechend, sondern viel langsamer, im Laufe von Tagen. Die Erscheinung ist von der Konzentration unabhängig. Zur Erklärung kann die elektrolytische Dissociation nicht herangezogen werden, da die Farbenveränderungen sonst von der Temperatur abhängen, also sich bei sinkender Temperatur sofort ausgleichen müfsten. — Auch *o-* u. *p-Nitranilin* zeigen Farbenerscheinungen, die beim m-Nitranilin ausbleiben. Werden beide Verbb. in alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen alkoh. Kalis versetzt, so findet sofort ein Farbenumschlag statt. Die orangefarbene Lsg. des o-Nitranilins geht in Blutrot, die gelbe Lsg. des p-Nitranilins in Gelbbraun über. Da der Farbenumschlag momentan u. mit ganz geringen Mengen Alkalis erfolgt, so ist die Annahme einer Rk. (B. von Nitrophenolen oder Azoverbb.) ausgeschlossen; es scheint vielmehr Salzbildung zwischen Nitranilin und Alkali einzutreten. — Da die geschilderten Erscheinungen sowohl beim m-Nitrophenol wie auch bei m-Nitranilin ausbleiben oder ganz undeutlich sind, so ist ein Übergang in die chinoide Form, durch welchen die Nitraniline zur Salzbildung befähigt sein würden, wahrscheinlich.

Gelegentlich der Unters. stellte der Vf. fest, dafs *o-nitrobenzoesaure Salze* (Ba-, K-, Na-Salz) entgegen den Literaturangaben farblos sind, wenn aus reiner o-Nitrobenzoesäure dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1898—99. 20/6. [26/1.*].) PRAGER.

Friedrich Schubert, *Die Darstellung des Glykols aus Isobutyraldehyd und Cuminol und sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure.* Um festzustellen, ob analoge Erscheinungen, wie sie REIK (Monatshefte f. Chemie **18**. 611; C. **98**. I. 208) bei der Spaltung des Glykols aus Benzaldehyd u. Isobutyraldehyd beobachtete, auch bei anderen, ähnlich konstituierten Glykolen sich würden nachweisen lassen, hat Vf. Isobutyraldehyd mit Cuminol kondensiert u. den resultierenden Glykol der Hydrolyse mittels verd. H_2SO_4 unterworfen; es ergab sich, dafs auch hier, ebenso wie in dem von REIK untersuchten Fall, ein ungesättigter KW-stoff u. ein Formal gebildet wird.

Versetzt man ein Gemisch von *Isobutyraldehyd* und *Cuminol* mit 7%ig. alkoh. Kali u. erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbade, so entsteht *Propan-1,3-diol-(2-dimethyl-3-p-isopropylphenyl)*, $C_3H_7 \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$, Kristallm. von äufserst bitterem Geschmack, F. 58°, Kp_{12}. 190°, Kp_{22}. 210°; Diacetat, $C_{14}H_{20}O_2(COCH_3)_2$, Öl, $Kp_{10,5}$. 182°. — Kocht man 13 g des Glykols 4 Stdn. mit der 20-fachen Menge 14%ig. H_2SO_4, so erfolgt Hydrolyse im Sinne der Gleichungen:

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH = C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3)_2 + CH_2(OH)_2;$$

$$CH_2(OH)_2 + \begin{matrix} HO\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7 \\ HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7 \\ O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix},$$

und man erhält erstens das schon von PERKIN (Jahresber. **1879**. 615) beschriebene *p-Isopropylisobutenylbenzol*, $C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH : C(CH_3)_2$, Kp_{10}. 105—106°, Kp_{745}. 235 bis 236°, zweitens ein *Formal* von der Zus. $C_{15}H_{22}O_2$, welches auch direkt durch Erwärmen von 10 g Propan-1,3-diol-(2-dimethyl-3-p-isopropylphenyl) mit 10 g 40%ig. Formaldehyd und 10 g HCl (D. 1,19) gewonnen werden kann und ein fast geruchloses Öl vom Kp_{10}. 154—157° darstellt. (Monatshefte f. Chemie **24**. 251—60. 12/6. [2/4.*] Wien. II. chem. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) HENLE.

V. Vaillant, *Über das Thiobenzoylaceton*. Ebenso wie das Schwefelchlorür (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 833; C. **98**. II. 1252) reagiert auch das Schwefeldichlorid SCl_2 auf die Cu-Verb. des Benzoylacetons. An Stelle des Chlf. ist CS_2 als Verdünnungsmittel vorzuziehen, auch empfiehlt es sich, z. Z. nur kleine Mengen in Arbeit zu nehmen. Die Ausbeute ist mäßig. Das entstehende *Thiobenzoylaceton*, $C_{20}H_{18}O_4S = (CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2S$, scheidet sich aus A. in blaßgelben, stark lichtbrechenden, orthorhombischen Kristallen aus, F. 95° unscharf, unl. in W., zwl. in sd. A., ll. in der Mehrzahl der übrigen Lösungsmittel. Die alkoh. Lsg. rötet Lakmus und färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv rot. Alkalilaugen lösen das Thiobenzoylaceton mit gelber Farbe; in der Siedehitze zers. sich diese Lsgg. unter B. von Alkalisulfid. — Na-Verb., $C_{20}H_{16}O_4SNa_2$, hellgelber Nd., ll. in W., l. in A., unl. in Ä. — Cu-Verb., $C_{20}H_{16}O_4SCu$, schmutzig grüner Nd., unl. in W., l. in Chlf. und Ä., zers. sich in feuchtem Zustande. — Fe-Verb., $(C_{20}H_{16}O_4S)_3Fe_2$, amorphes, leberbraunes Pulver, l. in A. mit roter Farbe, l. in Chlf. — Ammoniakverb., $(C_{20}H_{16}O_4S)_2NH_3$, blaßgelber, wenig beständiger Nd., ll. in W. — Ag.-Verb., schmutzig weißer, rasch schwarz werdender Nd. — Pb.-Verb., hell orangegelber Nd. — Ba-Verb., blaßgelber Nd. — Mg-Verb., kanariengelber Nd. — Al-Verb., weißer Nd. — Uranverb., dunkel orangegelber Nd. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 528—30. 5/6. Lille. Chem. Inst. d. Univ. Lab. v. BUISINE.) DÜSTERBEHN.

Paul Thibault, *Über einige Verbindungen, die zur Konstitutionsbestimmung der Wismutgallussäure dienen können*. Früheren Unterss. des Vf. zufolge (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 487; C. **1902**. I. 61) ist das angebliche basische Wismutgallat kein Salz des Bi, sondern als eine S. aufzufassen, die den Namen *Wismutgallussäure* erhalten hat. Durch die Darst. einer Reihe von Derivaten konnte Vf. neuerdings die Ggw. einer freien Säuregruppe in dieser Wismutgallussäure beweisen. — Bringt man die Wismutgallussäure mit fl. NH_3 zusammen, so entsteht *Wismutgallamid*, $C_7H_4O_5Bi\cdot NH_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 oder bei 100—105° getrocknet), rötlich braunes, kristallinisches, sehr hygroskopisches Pulver, zers. sich bei 160°, ohne zu schm. D^{15}. 2,53, ll. in SS. und Alkalien, unl. in den neutralen Lösungsmitteln, geht durch Erhitzen mit W. im Rohr auf 150—200° in das in W. wl., kristallinische Ammoniumsalz $C_7H_4O_5Bi\cdot NH_4$ über. — Erhitzt man Wismutgallussäure längere Zeit (etwa 100 Stunden) mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade, so erhält man wasserfreies *Wismutgallanilid*, $C_7H_4O_5Bi\cdot NH\cdot C_6H_5$, rotbraunes, kristallinisches Pulver, zers. sich bei 200°, ohne zu schm., D^0. 3,24, l. in Mineralsäuren, desgl. unter Abspaltung von Anilin in Alkalien, unl. in k. Essigsäure und den neutralen Lösungsmitteln, verwandelt sich beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 140° in das Anilinsalz. Das bereits von CAZENEUVE beschriebene wasserhaltige Wismutgallanilid, $C_7H_4O_5Bi\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2H_2O$, (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 852; C. **94**. I. 78) entsteht, wenn das gelatinöse oder trockene Wismutoxydhydrat (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 559; C. **1901**. I. 165) mit einem Überschuß von wss. Gallanilidlsg. einige Stunden bei 80° behandelt und das mit sd. W. ausgewaschene Prod. über H_2SO_4 oder bei einer 40°

nicht übersteigenden Temperatur getrocknet wird. Gelbliches, kristallinisches Pulver, D^0. 2,28, verliert bei 100—110° sein Kristallw. — Ersetzt man das Anilin durch o-Toluidin, so erhält man wasserfreies *Wismutgallotoluid*, $C_7H_4O_6Bi \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, braunes, kristallinisches Pulver, zers. sich bei 200°, ohne zu schm., D^{15}. 2,62, l. in Mineralsäuren und Alkalien, verwandelt sich beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 140° in das o-Toluidinsalz.

In der Wismutgallussäure ist das Bi also nur durch die Phenolgruppen gebunden, und zwar, da eine Dinatriumverb. dieser S. existiert, nicht durch alle drei Phenolgruppen. Die Wismutgallussäure wird daher eine der beiden Formeln $OH \cdot Bi{<}O_2{>}C_6H_2(OH) \cdot COOH$ oder $O \cdot Bi \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot COOH$, von denen die erstere bereits von PRUNIER und RICHARD vorgeschlagen wurde, besitzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 531—35. 5/6. Paris. Lab. f. pharm. Chem. d. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault und **A. Wahl**, *Reduktion des ω-Nitrostyrols.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 519—21. 5/6. — C. **1902**. II. 21.) DÜSTERBEHN.

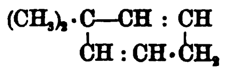
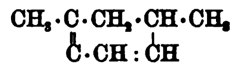
L. Bouveault und **A. Wahl**, *Darstellung und Reduktion der Homologen des Nitrostyrols.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1902**. II. 449.) Nachzutragen ist folgendes: Das *Piperonylidennitromethan* riecht schwach nach Vanille, das Na-Salz des *o-Nitrophenylnitroäthanols*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHONa \cdot CH_2 \cdot NO_2$, besitzt einen stark ausgeprägt süfsen Geschmack. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 521—28. 5/6.) DÜSTERBEHN.

C. Harries und **Wilhelm Antoni**, *Über Kohlenwasserstoffe der Cyklohexadiënreihe.* Vff. haben mit Hilfe einer neuen Darstellungsmethode eine Anzahl noch nicht bekannter Dihydrobenzole gewonnen und dabei besondere Sorgfalt auf die Best. ihrer physikalischen Eigenschaften gelegt. Die Darstellungsmethode besteht darin, dafs nach HARRIES das Phosphat eines Amins, bezw. Diamins der trocknen Dest. (event. im Vakuum), vorteilhaft unter Durchleiten von CO_2, unterworfen wird (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 300; **35**. 1166; C. **1901**. I. 614; **1902**. I. 1007). Die Anwendbarkeit der Methode ist allerdings beschränkt, da man zur Darst. der Amine in den meisten Fällen von gesättigten oder ungesättigten Ketonen, bezw. Diketonen ausgehen und diese in ihre Oxime, Oxaminoxime, bezw. Dioxime überführen mufs. Bezüglich der Reinheit kann kein Zweifel obwalten, dafs durch das neue Verf. leicht Verbb. gewonnen werden können, die die empirische Zus. C_6H_8, C_7H_{10}, C_8H_{12}, $C_{10}H_{16}$ etc. zeigen; ob aber diese KW-stoffe einheitlich sind, ist noch die Frage. Ihre genauere Konstitutionsbestimmung, die Ermittlung der Lage der Doppelbindungen, war nur in geringem Umfange möglich; meist scheiterte sie daran, dafs einerseits das hierzu notwendige Material schwer zu beschaffen war, und dafs andererseits die Verbb. durch $KMnO_4$ häufig zu weitgehend zerstört wurden.

Dihydrobenzole. *Cyklohexadiën-(1,3)* [*$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol*]. B. durch trockne Dest. des Phosphats vom 1,3-Diaminocyklohexan, das aus Dihydroresorcindioxim durch Na-Metall und A. gewonnen wird; farblose, allmählich dickflüssig werdende, durchdringend lauchartig riechende Fl., Kp. 81,5° (korr.), D^{19}_{19}. 0,8503, D^{19}_4. 0,8490. Beim Zufügen einer Spur des KW-stoffes zu einem abgekühlten Gemisch gleicher Teile konz. H_2SO_4 u. absolutem A. tritt himbeerrote Färbung auf. Beim Bromieren (4 Atome Br) in Chlf. findet völlige Entfärbung, aber auch Entw. von HBr statt; das entstehende Tetrabromid schm. bei 184°. Die Oxydation des KW-stoffs mit wss. $KMnO_4$-Lsg. bei niederer Temperatur führt zu Oxalsäure u. Bernsteinsäure. — *Cyklohexadiën-(1,4)* [*$\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzol*]. B. aus dem Phosphat des aus p-Diketohexamethylen gewonnenen 1,4-Diaminocyklohexans durch trockne Dest.; farblose

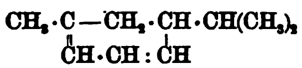
Fl., Kp. 81,5°, $D^{25}{}_{25}$. 0,8357, $D^{25}{}_{4}$. 0,8333; $n_D{}^{25}$ = 1,468 06. Gibt mit A. u. konz. H_2SO_4 blaurote, mit Acetanhydrid und H_2SO_4 fuchsinrote Färbung; aus dem öligen Tetrabromid kristallisiert allmählich ein Bestandteil vom F. 184°. Die Oxydation ergibt wenig Bernsteinsäure und Malonsäure.

Dihydroxylole. *1,1-Dimethylcyklohexadiën-(2,5)* (I.). Aus dem Dioxim des gem.-Dimethyldihydroresorcins entsteht beim Reduzieren mittels Na und A. das *1,1-Dimethyl-3,5-diaminocyklohexan*, $C_8H_{18}N_2$, schwerflüssige, wasserhelle Fl., Kp_{9-10}. 103—105°, dessen saures Phosphat, $C_8H_{18}N_2 \cdot H_3PO_4$, bei der trocknen Dest. den KW-stoff liefert; wasserhelles, allenartig riechendes Öl, Kp. 135—137° (korr.), $D^{18}{}_{18}$. 0,8433, $D^{18}{}_{4}$. 0,8421, $n_D{}^{18}$ = 1,476 91. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 tief himbeerrot, mit A. und konz. H_2SO_4 orange; liefert beim Behandeln mit rauchender HNO_3 und dann HNO_3-Gemisch geringe Mengen Trinitro-m-xylol. Die Oxydation mit verd. HNO_3 gibt keine Resultate; mit Permanganatlsg. bei niederer Temperatur entstehen geringe Mengen von Oxalsäure und Bernsteinsäure, wohingegen Dimethylmalonsäure nicht aufgefunden werden konnte. — Das CROSSLEYsche *1,1-Dimethylcyklohexadiën-(2,4)* (J. Chem. Soc. London **81**. 821; C. **1902**. II. 449), ebenfalls aus gem.-Dimethyldihydroresorcin dargestellt, besitzt, wie durch besondere Verss. ermittelt wurde, die ihm von CROSSLEY zugeschriebenen Eigenschaften. Die bei 110—111° sd. Fraktion des KW-stoffs hat $D^{18}{}_{18}$. 0,814 und $n_D{}^{18}$ = 1,456 30, gibt mit alkoh. H_2SO_4 intensive Dunkelrotfärbung mit Stich ins Indigblaue und liefert bei der Einw. von konz. HNO_3 in gleicher Ausbeute wie 1,1-Dimethylcyklohexadiën-(2,5) Trinitro-m-xylol. Wahrscheinlich aber ist es kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Di- u. Tetrahydroverb. — *Dihydro-m-xylol* [1,3-Dimethylcyklohexadiën-(4,6)?] (II.) (HARRIES und ATKINSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**.

I.  II. 

1175; C. **1902**. I. 1009). Kp. 128—130° (korr.), $D^{18}{}_{18}$. 0,8203, $n_D{}^{18}$ = 1,463 60. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 u. A. gelb, mit H_2SO_4 allein orange, mit Acetanhydrid und H_2SO_4 rot. Gibt mit rauchender HNO_3 Trinitro-m-xylol, jedoch nicht in so guter Ausbeute, wie das Dihydro-m-xylol WALLACHs aus Methylheptenon. — *Cantharen (1,2-Dimethylcyklohexadiën).* Der zwischen 130 und 140° sd. Anteil dieses, durch trockne Dest. des Ca-Salzes der Cantharsäure gewonnenen KW-stoffs ist, wie sich aus dem Brechungsindex $n_D{}^{20}$ = 1,491 18 ergibt, ein Gemisch von Dihydro-o-xylol und o-Xylol; färbt sich mit konz. H_2SO_4, sowie mit konz. H_2SO_4 und A. orange, mit Acetanhydrid und konz. H_2SO_4 dagegen rotbraun.

Dihydro-m-cymol (*$\Delta^{1,3}$-m-Menthadiën?*) (III. oder IV.). B. Man reduziert das

III.  IV.

Oxaminoxim des 1-Methyl-3-methoäthylcyklohexen-(6)-on-(5) zum *1,3-Diamino-m-menthan*, farblose, schwach basisch riechende Fl., Kp_{13}. 115—117°, u. unterwirft dessen Phosphat der trocknen Dest.; Kp. 172—174° (korr.), $D^{18,5}{}_{18,5}$. 0,8423, $D^{18,5}{}_{4}$. 0,8411, $n_D{}^{18,5}$ = 1,479 36. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 himbeerrot, mit konz. H_2SO_4 u. A. orange, mit Acetanhydrid und H_2SO_4 blauviolett. Wird durch BECKMANNsche Mischung nicht angegriffen; bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in wss. Lsg. entstehen Oxal- und eine Bernsteinsäure, in Acetonlsg. scheint sich dagegen ein 1,4-Diketon zu bilden. (LIEBIGs Ann. **328**. 88—120. 8/6. Berlin. I. Lab. der Univ.) HELLE.

J. Kondakow u. V. Skworzow, *Über Thujen.* Gleichwie bei der trocknen Dest. des Methylesters der Bornylxanthogensäure kein einheitliches Bornylen, sondern ein Gemisch von Bornylen und Isobornylen (Kampfen) entsteht (J. pr. Chem.

[2] **67**. 280; C. **1903**. I. 922), so erhält man auch durch Zers. des Thujylxanthogensäureesters nicht reines *Thujen*, sondern ein von 149—169° sd. Gemisch isomerer KW-stoffe, in dessen höher sd. Anteilen wahrscheinlich das *Isothujen* WALLACHs und SEMMLERs enthalten ist. Das von den Vff. gewonnene Thujen unterschied sich überdies durch beträchtliche Rechtsdrehung von dem schwach linksdrehenden KW-stoff TSCHUGAJEFFs, den dieser nach dem gleichen Verf. erhielt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3118; **34**. 2276; C. **1900**. II. 1239; **1901**. II. 476).

Die Darstellungsmethode von KW-stoffen aus den Xanthogensäureestern liefert also allem Anscheine nach keine einheitlichen Verbb. mit konstantem Drehungsvermögen und ist somit nur mit Vorsicht zu benutzen.

In einem Nachtrage sucht KONDAKOW eine kürzlich erschienene Mitteilung TSCHUGAJEFFs zu widerlegen, worin dieser die gleichzeitige B. von Bornylen und Kampfen aus Bornylxanthogensäuremethylester in Abrede stellt. (J. pr. Chem. [2] **67**. 573—79. 20/6. [25/4.] Dorpat. Lab. d. pharm. Inst.) HELLE.

Ch. Coffignier, *Über die Löslichkeit der harten Kopale.* Vf. bestimmte die Löslichkeit von *Zanzibarkopal* (D^{19}. 1,058, F. >300°, Säurezahl 93, KÖTTSTORFERsche Zahl 70,1) und *Madagaskarkopal* (D^{19}. 1,056, F. >300°, Säurezahl 78,50, KÖTTSTORFERsche Zahl 65,90) in einer Reihe von Lösungsmitteln, einerseits durch Erschöpfen im Soxhletapp. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 549; C. **1902**. II. 163), andererseits durch zweistündiges Auskochen von 3 g Substanz mit 20 ccm Lösungsmittel und dreimaliges Nachwaschen des Rückstandes mit je 20 ccm Lösungsmittel. Das letztere Verf. lieferte folgende Zahlen (Unlösliches in %):

	Zanzibarkopal	Madagaskarkopal		Zanzibarkopal	Madagaskarkopal
Äthylalkohol . . .	85,90	73,80	Terpentinöl . . .	100,00	60,30
Methylalkohol . .	84,20	79,60	Aceton	77,30	64,30
Amylalkohol . . .	63,30	22,40	Bzl.	88,30	78,40
Ä.	75,00	65,00	Anilin	34,50	17,80
Chlf.	86,50	69,00	Benzaldehyd . .	72,70	21,80
CCl_4	100,70	85,00	Amylacetat . . .	45,50	24,60

Beim Madagaskarkopal lieferte das Erschöpfen im Soxhletapp., beim Zanzibarkopal das Auskochen die größeren Rückstände. Ein Zusatz von Kampfer oder Glaspulver beeinflußte die Löslichkeit der beiden Kopale nicht merklich. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 551—57. 5/6.) DÜSTERBEHN.

F. S. Kipping, *Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten. Teil X. Die vier isomeren Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonate,* $NH_2R_1R_2$. Die isomeren, partiell racemischen α- u. β-Salze aus d-l-Hydrindamin und d-Chlorkampfersulfosäure (J. Chem. Soc. London **77**. 889; C. **1900**. II. 477) werden unter den bei der Spaltung der entsprechenden Bromsalze (Proceedings Chem. Soc. **18**. 209; C. **1903**. I. 86) angewandten Bedingungen nicht gespalten, aber die vier isomeren Salze vom Typus $NH_2R_1R_2$, aus welchen die partiell racemischen Verbb. gebildet sind, konnten isoliert u. untersucht werden. — Das aus dem reinen (früher α-A-Salz genannten) α-d-Bromsalz dargestellte *d-Hydrindamin* bildet mit d-Chlorkampfersulfosäure zwei isomere Salze, deren eines nur in sehr geringer Menge entsteht. Das Hauptprod., welches dem α-d-Bromsalz entspricht und als α-d-Salz bezeichnet werden soll, wird leicht in reinem Zustande erhalten; es kristallisiert aus W. in kompakten, wasserhaltigen Kristallen, schm. bei 208—209° und hat $[\alpha]_D$ = +46° in wss. Lsg. und +15,5° in Chloroformlsg. Es unterscheidet sich in seinen äußeren Eigenschaften wesentlich von dem entsprechenden α-d-Salz der Bromsäure

wie auch von allen anderen drei isomeren Chlorsalzen: — Das zweite Produkt, welches dem (früher β-A-Salz genannten) β-d-Bromsalz entspricht, wird erst nach oftmaliger fraktionierter Kristallisation in reinem Zustande gewonnen; es kristallisiert aus W. in wasserhaltigen Nadeln, schm. bei 202—203° und hat in W. $[\alpha]_D$ = +59° und in Chlf. $[\alpha]_D$ = +50°. — Der grofse Unterschied zwischen diesen Isomeren ist sehr merkwürdig, wenn man bedenkt, dafs die entsprechenden Bromkampfersulfonate des Hydrindamins u. des Methylhydrindamins (TATTERSALL und KIPPING, S. 41) einander so ähnlich sind, dafs das β-d-Isomere nicht in reinem Zustande zu erhalten ist. — Zersetzt man das reine α-d-Hydrindaminchlorkampfersulfonat mit $Ba(OH)_2$-Lsg. und regeneriert wieder aus S. und Base, so erhält man sowohl das α-d-, wie das β-d-Isomere; diese Tatsache beweist, dafs die beiden Salze aus struktur- und optisch identischen Komponenten bestehen.

Das aus der reinen (früher α-B-Salz genannten) α-l-Modifikation dargestellte *l-Hydrindamin* verbindet sich gleichfalls mit d-Chlorkampfersulfosäure unter B. eines Gemisches ungleicher Mengen von zwei isomeren Salzen. Das Hauptprod., die dem α-l-Bromsalz entsprechende α-l-Modifikation, kristallisiert aus W. in wasserfreien Nadeln, die äufserlich von denen der α-l-Bromverb. nicht zu unterscheiden sind; es schm. bei 118—119° und hat in W. $[\alpha]_D$ = +44° und in Chlf. $[\alpha]_D$ = +45,5°. Das β-l-Isomere (früher β-B-Salz genannt) wird nur schwierig in reinem Zustande erhalten; es kristallisiert aus W. in wasserfreien Nadeln und schm. gewöhnlich bei ca. 140—145°; der unbestimmte F. ist offenbar, ebenso wie bei dem entsprechenden Bromisomeren, auf Dimorphie zurückzuführen. Es hat $[\alpha]_D$ = +57,5° in wss. Lsg. und +60,5° in Chloroformlsg. — Wenn das reine α-l-Chlorsalz mit Barytw. zers. und aus S. und Base wieder regeneriert wird, so entsteht, ebenso wie aus der ursprünglichen l-Base, ein Gemisch des α-l- mit dem β-l-Isomeren. — Beachtenswert ist, dafs das β-d- und das β-l-Chlorsalz eine viel höhere Molekularrotation aufweisen als die freie d-Chlorkampfersulfosäure, wogegen bei den entsprechenden Bromsalzen das Umgekehrte der Fall ist; es folgt hieraus, dafs die R. dieser Isomeren einer partiellen Racemisierung der S. oder der Base nicht zugeschrieben werden kann. — Die Isolierung der vier isomeren Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonate ist ein definitiver Beweis dafür, dafs die vom Vf. für die Existenz partiell racemischer α- und β-Salze gegebene Erklärung die richtige ist. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 164—66. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

F. S. Kipping, *Isomere Verbindungen vom Typus* $NH_2R_1R_2$. Die Isolierung der vier isomeren Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonate (vgl. vorst. Ref.), der Nachweis der Existenz von vier isomeren Methylhydrindaminbromkampfersulfonaten, die sich von einer d-l-Base ableiten (TATTERSALL und KIPPING, S. 41), und andere Erscheinungen bestätigen durchaus die vom Vf. über die Natur der früher (J. Chem. Soc. London **77**. 861; **79**. 430; C. **1900**. II. 477; **1901**. I. 1008) studierten isomeren, partiell racemischen Salze geäufserten Ansichten u. zeigen das Auftreten von Isomerien in Verbb. vom Typus $NH_2R_1R_2$ (Proceedings Chem. Soc. **18**. 211; C. **1902**. I. 87). — Die Beständigkeit der isomeren Salze in wss. Lsg. führt zu dem Schlufs, dafs zwei verschiedene Ionen NR_1H_2— für eine jede optisch aktive Base existieren; hiernach sollte es möglich sein, solche Ionen aus einer S. in eine andere überzuführen, ohne ihre besonderen Konfigurationen zu ändern. Das Experiment bestätigte diese Auffassung. Das partiell racemische β-Salz aus Hydrindamin und d-Bromkampfersulfosäure wird weder bei wiederholtem Eindampfen mit konz. HCl und mit W. in das entsprechende α-Salz verwandelt, noch, wenn man es in wss. Lsg. successive mit Na_2CO_3 und HCl behandelt und die Lsg. dann eindampft. Die vier basischen Ionen des β-Salzes können also aus der Bromsäure in HCl oder in Kohlensäure und wieder rückwärts in die Bromsäure übergeführt werden, ohne

dafs ihr relatives Mengenverhältnis sich ändert, solange nur die Base sich nicht in freiem Zustande befindet.

Die aus den (früher, Proceedings Chem. Soc. **18**. 209; C. **1903**. I. 86, α-A-, α-B- und β-B-Modifikationen genannten) α-d-, α-l- und β-l-Modifikationen des Hydrindamin-d-bromkampfersulfonats durch Fällen bei Ggw. von HCl bereiteten Pt-Salze scheinen in ihren äufseren Eigenschaften identisch zu sein, und die Chlorhydrate, welche aus den Pt-Salzen durch Zersetzen mit H_2S gewonnen werden, sind gleichfalls im Aussehen und F. nicht zu unterscheiden; dennoch scheint es, dafs ein jedes der optisch aktiven Hydrindamine zwei verschiedene (in den gewöhnlichen Eigenschaften nicht zu unterscheidende) Chlorhydrate entstehen läfst, erstens wegen des Verhaltens des partiell racemischen β-Salzes (s. o.), und zweitens, weil die β-l-Modifikation des Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonats in ein Chlorhydrat verwandelt werden kann, aus welchem beim Eindampfen mit der Chlorsäure das ursprüngliche β-l-Salz erhalten wird. — Das aus dem oben erwähnten β-l-Bromsalz dargestellte Chlorhydrat liefert mit Ammonium-d-bromkampfersulfonat anscheinend das reine β-l-Isomere; der gleiche Vers., unter verschiedenen Bedingungen von dem β-l-Chlorsalz ausgehend angestellt, ergab die α-l-Modifikation. Zur Erklärung dieses verschiedenartigen Verhaltens werden noch weitere Unterss. erforderlich sein, aber es scheint, dafs man auf die Existenzfähigkeit vier isomerer Chlorhydrate des Hydrindamins schliefsen mufs.

Die Molekularrotation der α-d- und α-l-Salze in verd. wss. Lsg. ist in allen Fällen praktisch normal, dagegen geben die β-d- u. β-l-Hydrindaminbromkampfersulfonate viel zu niedrige, die β-d- u. β-l-Hydrindaminchlorkampfersulfonate aber viel zu hohe Werte. Molekulargewichtsbestst. in sd. wss. Lsg. scheinen anzuzeigen, dafs die Salze der β-Reihe nicht so stark dissociiert sind wie die entsprechenden α-Salze, aber diese Erscheinung läfst kaum weitere Schlüsse zu. — Die Existenz isomerer Salze vom Typus $NH_4R_1R_2$ kann durch die Annahme erklärt werden, dafs die fünf Valenzen des N-Atoms vom Zentrum gegen die Ecken einer auf einem Quadrat aufgebauten Pyramide hin gerichtet sind; bedenkt man aber, wie weit die auf Grund der bisherigen experimentellen Erforschung der Konfiguration des N-Atoms gewonnenen Resultate voneinander abweichen, so kann man die Frage noch nicht mit Erfolg diskutieren. Sogar im Falle des dreiwertigen N besteht noch eine grofse Unsicherheit; ist doch noch kein Fall einer Isomerie bei Verbb. vom Typus $NR_1R_2R_3$ bekannt, obgleich die Existenz solcher Körper eine wahrscheinliche, wenn nicht notwendige Folge der Hypothese von HANTZSCH und WERNER ist. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 166—67. 12/6. [4/6.*].) HENLE.

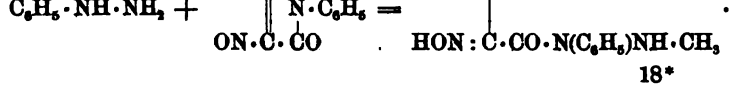
L. Maillard, *Verhältnisse bei der Oxydation des Harnindoxyls zu Indigotinfarbstoffen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 990; **134**. 470; C. **1901**. I. 1169; **1902**. I. 759.) Vf. läfst den Namen *„Bisindigotin"* für das gewöhnliche polymere Indigotin des käuflichen Indigos wieder fallen und bezeichnet dafür das noch nicht soweit polymerisierte Indigotin des Harns mit *„Hemiindigotin"*. — Läfst man die Chlf.-Lsg. des Hemiindigotins, in die eine geringe Menge S. aus dem angesäuerten Harn mit übergegangen ist, ruhig stehen, so geht das Hemiindigotin in einigen Tagen, häufig auch schon in einigen Stunden, rasch beim Erhitzen bis zum Kp. des Chlf., in *Indirubin* über. Wird jedoch der geringe Säuregehalt der Chlf.-Lsg. vorher durch Schütteln mit 1‰ig. Natronlauge entfernt, so erfolgt Übergang in Indigotin. Kommt jedoch die saure oder alkal. Chlf.-Lsg. auch nur mit Spuren fertig gebildeten Indigotins in Berührung, so bildet sich stets, gleichsam infolge von Impfung, Indigotin. Die Oxydation des Indoxyls in saurer Lsg. geht also durch eine Zwischenstufe, das Hemiindigotin, das sodann entweder Indirubin oder Indigotin liefert. Ob auch umgekehrt die Oxydation des Indoxyls in alkal. Lsg. eine Über-

gangsstufe, das Hemiindirubin, bildet, welches, wenn die Fl. alkal. bleibt, Indigotin, wenn sie sauer wird, Indirubin liefern würde, konnte bisher nicht entschieden werden.

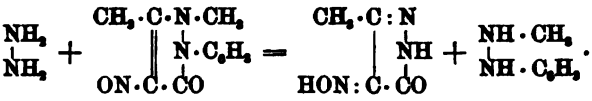
Die Übergangsphase der Hemiindigotinb. kann unsichtbar sein, wenn der Harn nur mit dem gleichen Volum HCl, nicht aber zugleich mit einem Oxydationsmittel versetzt wird. Das sich in diesem Fall bei der langsamen Oxydation des Indoxyls durch den Luftsauerstoff bildende Hemiindigotin geht in dem Maße, wie es entsteht, sogleich in Indirubin über. Dagegen entsteht augenblicklich Hemiindigotin, wenn der angesäuerte Harn gleichzeitig mit einer geringen Menge eines Oxydationsmittels versetzt wird. In solchen Fällen, wo selbst in Ggw. eines Oxydationsmittels direkt nur Indirubin erhalten wird, handelt es sich um Störungen in den Ausscheidungen des Organismus. Fremde Stoffe im Harn scheinen dann das Indoxyl gegen rasche Oxydation zu schützen und so die B. von Indirubin zu bewirken. Wird ein solcher Harn zuvor mit Bleizucker oder Bleiessig gereinigt, so erfolgt glatte B. von Hemiindigotin, bisweilen schon ohne den Zusatz eines Oxydationsmittels. Indoxyl ist also ein konstanter Bestandteil des n. menschlichen Harns. — Der in den Chlf.-Auszügen des angesäuerten Harns aufgefundene, braune Farbstoff scheint ein Derivat des Indirubins zu sein; wahrscheinlich läßt sich das Indirubin unter gewissen Bedingungen völlig in diesen braunen Farbstoff überführen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 535—40. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Knorr, *Untersuchungen in der Pyrazolreihe.* Dritte Abhandlung. *Beiträge zur Kenntnis des Antipyrins.* I. Über das Verhalten des Nitrosoantipyrins gegen Hydrazin, von **Ludwig Knorr** und **Fritz Müller**. Mit Rücksicht auf die durch MICHAELIS (LIEBIGs Ann. **320**. 45; C. **1902**. I. 667) angeregte Diskussion über die Konstitution des Antipyrins haben Vff. die Unters. einer gut kristallisierten Verb. vom F. 210° wieder aufgenommen, die KNORR u. GEUTHER (s. des letzteren Inaug.-Diss., Jena 1893) schon vor längerer Zeit durch Einw. von Phenylhydrazin auf Nitrosoantipyrin erhielten. Diese Verb. besitzt, wie bestätigende Versuche mit p-Bromphenylhydrazin und Nitrosoantipyrin zeigten, die zu einem analogen Körper, $C_{17}H_{18}O_2N_5Br$, weiße Blättchen (aus A.), oder 1 Mol. Kristallessigester enthaltende Prismen (aus Essigester), F. 205° (Zersetzung), führten, die Zus. $C_{17}H_{19}O_2N_5$, entsteht also nach der Gleichung $C_6H_8N_2 + C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_{17}H_{19}O_2N_5$. Ein Vergleich mit den Arylazohydroxyamiden BAMBERGERs u. dem Antipyrylazohydroxyanilid ließ erkennen, daß die Verb. $C_{17}H_{19}O_2N_5$ dem Typus der Azohydroxyamide nicht angehört. Dagegen führte die Zers., die sie beim Kochen mit NaOH erleidet, zur Aufklärung ihrer Konstitution; sie spaltet sich dabei in symm. Methylphenylhydrazin und Phenylmethylisonitrosopyrazolon vom F. 156°, und in vollkommen analoger Weise wird auch das Additionsprod. aus p-Bromphenylhydrazin und Nitrosoantipyrin durch kochende NaOH in symm. Methylphenylhydrazin und *p-Bromphenylmethylisonitrosopyrazolon*, orangegelbe Prismen (aus verd. Essigsäure), F. 188°, zerlegt.

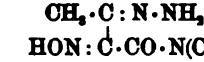
Eine ähnliche Umwandlung zeigt das Phenylhydrazon des Isonitrosoacetessiganilids, das beim Kochen mit NaOH in Isonitrosophenylmethylpyrazolon zerfällt; es kann daher nicht zweifelhaft sein, daß das Einwirkungsprod. von Phenylhydrazin auf Nitrosoantipyrin das Phenylhydrazon des Isonitrosoacetessigsäuremethylphenylhydrazids ist, dessen B. sich durch intramolekulare Verdrängung des sekundären Hydrazins vom 3-Kohlenstoff durch Phenylhydrazin erklären läßt:



Bei dem Vers., das analoge Prod. durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Nitrosoantipyrin zu gewinnen, entsteht Isonitroso-3-methylpyrazolon, F. 230° (Zers.):



Das Hydrazin vermag also das Methylphenylhydrazin völlig aus dem Nitrosoantipyrin zu verdrängen. Wahrscheinlich bildet sich aber auch hierbei ein Hydrazonhydrazid nebenstehender Formel als Zwischenprod.



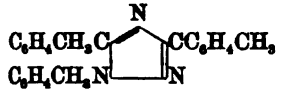
II. Über die Konstitution des Antipyrins, von **Ludwig Knorr**. Die vorstehend mitgeteilte Aufspaltung des Nitrosoantipyrins durch Phenylhydrazin und die Aufspaltung des Antipyrins durch Natrium und Kohlensäure führen beide zu Verbb. vom Typus der Säureamide, sprechen also zu Gunsten der bekannten Antipyrinformel mit der Gruppe —N·CO—. Diese Formel ist kürzlich von MICHAELIS (a. a. O.) in Zweifel gezogen und an ihrer Stelle die Phenolbetaïnformel zur Annahme empfohlen worden. Vf. legt nun eingehend die Gründe dar, die ihn dazu veranlafst haben, die früher auch von ihm erwogene Phenolbetaïnformel (LIEBIGs Ann. **293**. 27—34) zu Gunsten der oben gegebenen zu verwerfen.

MICHAELIS' Hauptargument gegen die KNORRsche Antipyrinformel, d. h. die Tatsache, dafs bei der Einw. von $POCl_3$ auf Antipyrin als Hauptprod. das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols entsteht, aus dem NaOH Antipyrin regeneriert, wird hinfällig, sobald man die Rk. in der Weise interpretiert, dafs man dabei die B. von salzsaurem Antipyrin als Zwischenprod. annimmt, dem MICHAELIS die gleiche Formel zuschreibt, die Vf. früher bereits befürwortet hat. (LIEBIGs Ann. **328**. 62—87. 8/6. [3/4.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

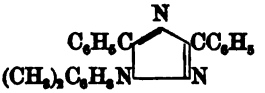
R. v. Walther und **R. Krumbiegel**, *Zur Kenntnis der Synthese von Triazolen mittels Natrium und Nitrilen*. Vergl. VON WALTHER, J. pr. Chem. [2] **67**. 445; C. **1903**. I. 1420. *1-o-Tolyl-3,5-diphenyltriazol*(?) liefs sich, allerdings nicht kristallisiert, bei Einw. von 12,2 g o-Tolylhydrazin, F. 56°, und 20,6 g Benzonitril in Bzl. mit Na, erhalten. Analog wurde das *1-o-Tolyl-3,5-di-p-tolyltriazol*, $C_{22}H_{21}N_3$ (Formel I.), aus 12,2 g o-Tolylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril gewonnen (Ausbeute 90%). Aus A. hellgelbe Nädelchen, F. 137°, ll. in Bzl., Eg. und h. A., wl. in k. A. und Lg. Die Kondensation von *o-Tolylhydrazin* u. *o-Tolunitril* gelang nicht, letzteres scheint überhaupt zur B. des Triazolringes wenig befähigt zu sein. Entgegen ENGELHARDT (J. pr. Chem. [2] **54**. 159) verläuft auch die B. des *1-Phenyl-3,5-di-o-tolyltriazols* nicht viel rascher als die seines nicht isolierbaren Homologen. *1-p-Tolyl-3,5-diphenyltriazol*, $C_2N_3(C_6H_5)_2(C_6H_4CH_3)$. B. aus 12,2 g p-Tolylhydrazin und 20,6 g Benzonitril in w. Benzollsg. bei zeitweisem Zusatz von granuliertem Na (Ausbeute etwa 50% der theoretischen) neben *Benzamid*, *Toluol* und *Benzonitril*. Aus A. derbe Nadeln $C_{21}H_{17}N_3$, F. 108—109°, sll. in Bzl. und h. A., zll. in Eg. und k. A., wl. in Lg.; wird in Eg.-Lsg. durch Chromsäure langsam u. in konz. H_2SO_4 durch $K_2Cr_2O_7$ heftig zu einer *S.* verwandelt. Wie o-Tolylhydrazin verhielt sich gegen o-Tolunitril auch das *p-Tolylhydrazin*, indem anscheinend die dem Nitrilkohlenstoff benachbarte Methylgruppe sich als ein Hindernis für die Kondensation erweist. *1,3,5-Tri-p-tolyltriazol*, $C_2N_3(C_6H_4CH_3)_3$. B. aus 12,2 g p-Tolylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in 125 ccm Bzl. bei Ggw. von wenig Na. Aus A. gelbe, körnige und prismatische Kristalle, F. 134°, ll. in Bzl., wl. in k. A. — *1-m-Xylyl-3,5-diphenyltriazol*, $C_{22}H_{19}N_3$ (II.). B. aus 13,6 g a-m-Xylylhydrazin, F. 88°, u. 20,6 g Benzonitril in ca. 125 ccm Bzl. neben unverändertem Benzonitril, Toluol und Benzamid (Ausbeute 33% der Theorie). Aus verd. A. blafsgelbe Kristalle, F. 85°. — *1-m-*

Xylol-3,5-di-p-tolyltriazol, $C_2N_3(C_6H_4CH_3)_2[C_6H_3(CH_3)_2]$. B. aus 13,6 g as.-m-Xylylhydrazin u. 23,4 g p-Tolunitril neben *Xylol*, *p-Tolunitril* u. *p-Toluylamid*, C_8H_9ON, aus Bzl. weifse Nädelchen, F. 159°. Das *Triazol*, $C_{24}H_{23}N_3$, aus absolutem A. leichte, hellgelbe Nädelchen, F. 168°, ll. in h., wl. in k. A., war nur in einer Ausbeute von 35% rein zu erhalten. *1-o-Chlorphenyl-3,5-diphenyltriazol*, $C_{20}H_{14}N_3Cl$ (Formel III.).

I.



II.

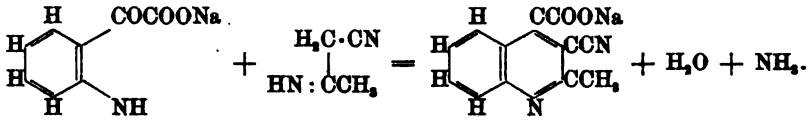


III.

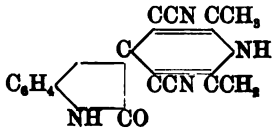
B. aus 14,3 g o-Chlorphenylhydrazin, F. 47°, u. 25,6 g Benzonitril in 125 ccm Bzl. bei Ggw. von Na neben *Benzamid*, *Benzonitril* u. *Chlorbenzol* (Ausbeute etwa 50%). Aus A. weifse Kristalle, F. 108°. *Pikrinsäureadditionsprod.*, aus Eg. gelbe Kristalle, bei etwa 190° sich zers. — *1-o-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol*. B. aus 14,3 g o-Chlorphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril neben Chlorbenzol u. Tolunitril in geringer Menge. F. 159° — *1-m-Chlorphenyl-3,5-diphenyltriazol*. B. aus 14,4 g m-Chlorphenylhydrazin u. 20,6 g Benzonitril neben *Benzamid*. F. 107—109°. — *1-m-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol*, $C_2N_3(C_6H_4Cl)(C_6H_4CH_3)_2$. B. aus 14,5 g m-Chlorphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in etwa 125 g Bzl. neben *p-Toluylamid*, F. 159°, in einer Ausbeute von nur etwa 15%. Aus A. gelbe Kristalle, F. 121°. Die Isolierung des *Tri-m-chlorphenyltriazols* bei der Einw. von m-Chlorphenylhydrazin auf m-Chlorbenzonitril gelang nicht; aufser Chlorbenzol wurde nur *m-Chlorbenzamid* erhalten. — *1-p-Chlorphenyl-3,5-diphenyltriazol*, $C_2N_3(C_6H_4Cl)(C_6H_5)_2$. B. aus 14,4 g p-Chlorphenylhydrazin und 20,6 g Benzonitril in Bzl. (Ausbeute 70%). Aus A. hellgelbe Kristallaggregate, F. 119°, ll. in Bzl. und h. A., wl. in k. A. und Lg. — *1-p-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol*, $C_2N_3(C_6H_4Cl)(C_6H_4CH_3)_2$. B. aus 14,4 g Chlorphenylhydrazin u. 23,4 g p-Tolunitril (Ausbeute 75%). Aus Äthyl- + Amylalkohol feine, hellgelbe Nädelchen, F. 155°. Die Kondensation von p-Chlorphenylhydrazin und p-Chlorbenzonitril ergab neben *p-Chlorbenzamid* und *Chlorbenzol* anscheinend das *Tri-p-chlorphenyltriazol (?)*, F. 168—170°; die Rk. verlief ebenso ungünstig wie bei der entsprechenden m-Verb., so dafs darnach am Nitrilkern haftendes Chlor der Triazolbildung wesentlich mehr hinderlich ist als an den Hydrazinkern gebundenes. — *1-p-Bromphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol*, $C_2N_3(C_6H_4Br)(C_6H_4CH_3)_2$. B. aus 18,7 g p-Bromphenylhydrazin u. 23,4 g p-Tolunitril. Aus A. hellgelbe Kristalle, F. 168°. — *1-p-Chlor-o-tolyl-3,5-diphenyltriazol*, $C_2N_3[C_6H_3(CH_3)Cl](C_6H_5)_2$. B. aus p-Chlor-o-tolylhydrazin (15,7 g) und Benzonitril (20,6 g). Aus Ä. gelbliche, verfilzte Nädelchen, F. 103—104°, wl. in h. Lg., all. in k. A. und Bzl. — *1-p-Chlor-o-tolyl-3,5-di-p-tolyltriazol*, $C_2N_3[C_6H_3(CH_3)Cl](C_6H_4CH_3)_2$. B. aus 15,7 g p-Chlor-o-tolylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in Bzl. Aus A. hellgelbe Kristalle, F. 170°. — Die Kondensation von p-Nitrophenylhydrazin und Benzonitril gelang nicht, so dafs anscheinend die Ggw. von Nitrogruppen die Triazolkondensation verhindert. (J. pr. Chem. [2] **67**. 481—503. 3/6. Dresden. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

ROTH.

R. v. Walther, *Chinolinsynthese aus Dinitrilen*. Die *Dinitrile* $RC(NH)CH_2CN$ kondensieren sich mit der *o-Amidobenzoylameisensäure* zu *Cyaniden* von *Chinolincarbonsäuren*. — *α-Methyl-β-cyancinchoninsäure* (*β-Cyananiluvitoninsäure*), $C_{12}H_9O_2N_2$. B. aus o-Amidobenzoylameisensäure, die bei der Aufspaltung von 9 g Isatin mit 2,5 g reinem Ätznatron in 150 ccm W. entsteht, und Diacetonitril (5 g) beim 4—5-stündigem Erhitzen, nach dem Schema:



Aus absolutem A. weiße Blättchen oder durchsichtige Tafeln, F. 238° unter Zers. und B. von *α-Methyl-β-cyanchinolin;* wird erst beim Erhitzen auf 250° durch konz. HCl zu *α-Methylchinolin* abgebaut; liefert mit konz. NaOH ein ll. Na-Salz u. mit Natronkalk neben NH_3 Chinaldin. Hydrochlorat, glänzende, farblose, derbe Prismen. Au-Salz, gelbe, breite, leicht dissociierende Prismen. Pt-Salz, braune Prismen, ebenfalls mit W. dissociierend. Die durch Verseifung mittels konz. NaOH (1 : 2) und Fällung der sd., h. Lsg. des entstandenen Na-Salzes mit S. erhältliche *α-Methylchinolin-β,γ-dicarbonsäure*, $C_9H_5(CH_3)N(COOH)_2 + H_2O$, bildet farblose Prismen, F. 238—239° (vgl. PFITZINGER, J. pr. Chem. [2] **56**. 283). — *Chinaldin-β-carbonsäurenitril* (*α-Methyl-β-cyanchinolin*), $C_9H_7N(CH_3)CN$, entsteht bei der Trockendest. der α-Methyl-β-cyancinchoninsäure. Aus W. glänzende, weiße Prismen (anscheinend kristallwasserhaltig), F. 125—127°, mit H_2O-Dämpfen flüchtig, destillierbar und langsam sublimierbar, ll. in verd. Mineralsäuren und in verd. Essigsäure. Chlorhydrat, Lanzetten, Prismen oder Nadeln. Pt-Salz, orangerote Nadeln, leicht dissociierend, F. über 290°. *Pikrat*, gelbe Prismen, F. 208° unter Zers., ll. in h. Eg. Chromat, durchsichtige, gelbe, breite Prismen. Das Cyanid gibt bei andauerndem Kochen mit stark konz. NaOH die entsprechende bereits bekannte *β-Chinaldincarbonsäure*, F. 234°. Diese liefert, über ihren F. erhitzt, unter CO_2-Abspaltung *Chinaldin*, wodurch die Konstitution der beschriebenen Verbb. bestätigt wird. —



Bei der Kondensation von Diacetonitril mit Isatin bei Ggw. von Natriumcarbonat oder -bicarbonat entsteht als Nebenprod. ein *Körper* $C_{16}H_{12}ON_4$, weiße Prismen, F. über 285°, unl. in W., der auch beim Erhitzen der Komponenten für sich allein oder in wss. Lsg. entsteht und beistehender Formel, der Verquickung eines Indolringes mit einem Pyridinkern zu entsprechen scheint. (J. pr. Chem. [2] **67**. 504—12. 3/6. [April.] Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) ROTH.

Th. Rotarski, *Über Antialbumid und die Frage über die Antigruppe im Eiweißmolekül.* Vf. plädiert dafür, KÜHNES Unterscheidung zweier beständiger größere Komplexe im Eiweißmolekül als Anti- und Hemigruppe fallen zu lassen, da einerseits das Antipepton, der angeblich gegen Trypsin resistente Teil, ein Gemisch differenter Körper darstellt und andererseits die verschwindend geringe Menge „Antialbumid", die man überhaupt isolieren kann, mit der Annahme seiner Präexistenz im Proteïnmolekül nicht im Einklang steht. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 552—54. 19/6. [1/5.] St. Petersburg. Physiol.-chem. Lab. d. medizin. Hochschule für Frauen.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

R. Bertel, *Über Homogentisinsäure.* Gegenüber der Prioritätsreklamation GONNERMANNS (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 89; C. **1903**. I. 1035) weist Vf. darauf hin, daß er die Unterss. GONNERMANNS in seiner früheren Arbeit (Ber. Dtsch. botan. Ges. **20**. 454; C. **1903**. I. 178) durchaus gewürdigt habe u. nur den Nachweis, daß die Homogentisinsäure nicht das Endprod. des Tyrosinabbaues ist, und die Feststellung der Lokalisation der einzelnen Abbauprodd. für sich in Anspruch nimmt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 247—48. 6/6. [17/4.].) MACH.

F. Czapek, *Antifermente im Pflanzenorganismus.* In einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. botan. Ges. **20**. 464; C. **1903**. I. 179) hatte Vf. die Ansicht geäußert, daß die B. einer Antioxydase in gereizten Wurzelspitzen wahrscheinlich ist. Durch die vorliegenden Unterss. hat sich die Richtigkeit dieser Auffassung bestätigen lassen. Wie Vf. ausführt, ist die antikatalytische Hemmung der Homogentisinsäureoxydation bei Bewegungsreizprozessen in verschiedenen Pflanzen und Organen allgemein verbreitet. Durch geringen Zusatz geotropisch gereizter Wurzelspitzen (in Breifrom) zu ungereizten Spitzen (die untere noch wirksame Grenze liegt bei etwa 4%) läßt sich die Oxydation sehr deutlich hemmen. Der Hemmungsstoff läßt sich mit W. auswaschen, noch besser aber durch Filtration mittels Chamberlandkerze trennen. Durch Kochen büßt er seine Wirksamkeit ein. Der aus dem Filtrat durch A. erhaltene Nd. enthält den wirksamen Bestandteil. Eine deutliche Analogie mit dem Verhalten der Antitoxine der Immunsera ergab sich daraus, daß die Antioxydase der gereizten Spitzen gegen Erwärmung empfindlicher ist als die Oxydase, da einstündiges Erwärmen auf 62° nur das Antiferment unwirksam macht. Schließlich zeigt Vf., daß diesen Antifermenten eine durchaus spezifische Wirkung zukommt, da die Antioxydase gereizter Wurzelspitzen wohl auf die enzymatische Homogentisinsäureoxydation in den Teilen derselben Pflanze u. systematisch nahe stehender Pflanzen wirkt, nicht aber bei ferner stehenden Pflanzen. Es sind also weder die oxydierenden Fermente, noch deren Antifermente bei nicht nahe verwandten Pflanzen identisch. Die Wirkung der Antifermente ist darnach wahrscheinlich nicht in einer Sauerstoffentziehung, sondern in einer direkten Beschlagnahme der Oxydasen, also in einer gegenseitigen Bindung zu suchen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 229—42. 6/6. [17/4.].) MACH.

A. Bach und **R. Chodat**, *Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. VI. Über Katalase.* Aus Sterigmatocystis nigra dargestellte von reduzierenden Substanzen und anderweitigen Enzymen freie Katalase entwickelte aus substituierten Hydroperoxyden (als Repräsentant wurde das *Äthylhydroperoxyd* von BAEYER u. VILLIGER untersucht) keinen Sauerstoff. Hydroperoxyd selbst wird zwar durch Katalase zersetzt; ist aber gleichzeitig Peroxydase vorhanden, welche das Hydroperoxyd aktiviert, so vermag die Katalase nur den nicht von der Peroxydase für Oxydationszwecke in Anspruch genommenen Anteil H_2O_2 zu katalysieren. — Die Katalase ist nicht, wie POZZI-ESCOT meint, mit der *Reduktase* identisch. Reine Katalase, die H_2O_2 fast explosionsartig zersetzte, gab bei längerer Einw. auf Schwefel unter Toluolzusatz keine Spur von H_2S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1756—61. 20/6. Genf. Pflanzenchem. Lab. d. botan. Inst.) BURIAN.

Harriette Chick, *Studien über eine in Schmutzwasser vorkommende, einzellige, grüne Alge, mit besonderer Berücksichtigung ihres Stickstoff-Stoffwechsels.* Die Eigenschaften der Alge, für die, da sie ein Pyrenoid enthält, der Name Chlorella pyrenoidosa vorgeschlagen wird, u. das Verhalten ihrer Reinkulturen in verschiedenen Nährlsgg. werden eingehend geschildert. Nach den angestellten Verss. gehört die Alge zu den Pflanzen, die als N-Nahrung NH_3 oder NH_3-Verbb., wie Harnstoff, Harnsäure etc. bevorzugen. Das aufgenommene NH_3 scheint in den Zellen in sog. Albuminoidammoniak umgewandelt zu werden, das sind Verbb., die beim Kochen mit alkal. Permanganatlsg. NH_3 liefern. Diese Verbb. werden von der Zelle festgehalten, nur bei alten, durch zahlreiche Generationen hindurch gegangenen Kulturen können sie in der Fl. nachgewiesen werden. Ggw. von Glucose scheint die Alge zu befähigen, sich schneller zu vermehren. Auch die N-Assimilation nimmt zu, doch ist in Rücksicht auf die verstärkte B. von Zellen nicht zu entscheiden, ob auch die Assimilation der einzelnen Zelle wächst. Die auffallende

Veränderung des Chlorophyllkörpers in Form und Menge läfst erkennen, dafs alsdann seine Funktionen unterbrochen sind. Rohrzucker und Laktose können die Glucose, die, wie bekannt, auch bei anderen Algen das Wachstum befördert, nicht ersetzen. Höchst wahrscheinlich ist die besondere N-Assimilation eine charakteristische Eigenschaft der Alge, die zu ihrem ständigen V. in stark NH_3-haltigen, verunreinigten WW. in Beziehung steht. Eine Entscheidung hierüber ist jedoch erst nach dem Studium der N-Assimilation zahlreicher, anderer Pflanzen möglich. (Proc. Royal Soc. London **71**. 458—76. 6/6. Liverpool. Thompson Yates Lab. Univ. Coll.) MACH.

K. Fujii, *Über die Bestäubungstropfen der Gymnospermen.* Vorläufige Mitteilung. Da der aus dem Ovulum blühender Gymnospermen ausgeschiedene Tropfen wahrscheinlich von hoher Bedeutung für die Biologie des Pollens ist, hat Vf., zeitweilig unter Mitwirkung von **K. Inami**, die chemische Natur dieses Tropfens, speziell des von Taxus baccata aufzuklären gesucht. Nach dem Verhalten der Fl. gegen verschiedene Reagenzien gelangt Vf. zu der Ansicht, dafs wahrscheinlich Glucose sowie Ca in irgend einer Verb., möglicherweise als Pflanzengummi oder als Calciumformiat und aufserdem noch eine Phosphormolybdänsäure in der Kälte reduzierende Substanz vorhanden ist. Es ist eher möglich, dafs in dem Tropfen eine Art Gummi als Pflanzenschleim enthalten ist. Die Ggw. von Äpfelsäure ist nicht ausgeschlossen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 211—17. 6/6. [15/4.].) MACH.

Friedrich Franz, *Über den die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteil des medizinischen Blutegels.* Wegen der Wichtigkeit, die ein unschädliches, gerinnungshemmendes Agens für die physiologische Technik besitzt, hat Vf. Verss. angestellt, die wirksame Substanz des Blutegels zu isolieren. Am besten bewährte sich folgendes Verf. Die mit thymolisierter physiol. NaCl-Lsg. bereiteten Blutegelkopfextrakte werden zunächst ca. 2 Stunden lang auf 60° erwärmt, sodann nach dem Abzentrifugieren des unwirksamen Nd. durch 3 Tage der Einw. von Chlf.-Dämpfen ausgesetzt. Die hierbei entstehende Fällung wird abermals durch Zentrifugieren entfernt und die wirksame Fl. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. dialysiert u. im Vakuum über H_2SO_4 zur Trockne verdunstet. Der bräunliche, lackartige Rückstand (8—9 mg pro Kopf), das *Herudin*, stellt die möglichst weitgehend gereinigte, gerinnungshemmende Substanz der Blutegelextrakte dar; 1 mg Herudin erhält 5 ccm Blut ungerinnbar. Das Herudin ist sll. in W., unl. in A. u. Ä., sowie in konz. Ammonsulfatlsg.; durch NaCl wird es nicht ausgesalzen, selbst beim Kochen, durch Zusatz von Essigsäure zur NaCl-gesättigten Lsg. tritt teilweise Fällung ein. Das Herudin ist nicht durch Erhitzen koagulierbar; es gibt die Farbenrkk. der Eiweifskörper. Im ganzen besitzt es also den Charakter einer Deuteroalbumose. Die Herst. des Herudins hat die Firma E. SACHSSE & Co. in Leipzig-R. übernommen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **49**. 342—66. 4/6. Göttingen. Pharmakol. Inst.) BURIAN.

Franz Erben, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Harnstoffgehalts des menschlichen Harns und zur Methode der Bestimmung desselben.* In Rücksicht auf die Behauptung OVID MOORS, dafs der Harnstoff im menschlichen Harn konstant von erheblichen Mengen einer fettigen Substanz begleitet sei, hat Vf. Harnstoff dargestellt u. konstatiert, dafs derselbe ad maximum 1—2% meist anorganische Verunreigungen enthält. Vf. hält SCHÖNDORFFs Methode der Harnstoffstoffbestimmung für klinische Zwecke für zu umständlich und empfiehlt hierfür das Verf. von MÖRNER-SJÖQVIST oder von LIEBIG-PFLÜGER. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 544—51. 19/6. [29/4.] Prag. Med. Univ.-Klinik von Prof. v. JAKSCH.) NEUBERG.

Alexander Ellinger und **Wolfgang Prutz**, *Der Einfluſs von mechanischen*

Hindernissen im Dünndarm und Dickdarm auf die Indikanausscheidung beim Hunde. Im Jahre 1877 hat JAFFÉ zuerst auf den grofsen diagnostischen Wert der Indikanrk. im Harn für die Erkennung von Hindernissen im Darmtraktus hingewiesen. M. JAFFÉs von der Praxis vielfach bestätigten Regel: „Stauung im Dünndarm bewirkt starke, solche im Dickdarm keine Indikanvermehrung", haben die Vff. durch eine grofse Reihe von Verss., namentlich durch solche an Hunden mit „Darmgegenschaltung" und an der Hand der jüngt von ELLINGER angegebenen Methode zur exakten Indikanbest. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 176; C. **1903**. I. 1443) folgenden Zusatz geben können: „Tritt bei einer Passagebehinderung im Dickdarm eine Indikanvermehrung auf, so ist zur Stauung im Kolon eine solche des Dünndarminhalts getreten." Dieser Befund ist für die klinische Diagnose einer Darmstenose wichtig. Die vermehrte Indolbildung im Darm bei Passagehindernissen beruht vermutlich auf der reichlichen Bakterientätigkeit, die bei der normalerweise schnell verlaufenden Verdauung nicht statt hat. Ferner weisen die Vff. auf den weitgehenden Einfluſs der Nahrung auf die Indikanprodd. hin, den sie im Einklang mit älteren Verss. von FR. MÜLLER und E. SALKOWSKI konstatieren konnten. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 399—427. 19/5. [27/4.] Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. medizin. Chem. u. experimentelle Pharmakolog.) NEUBERG.

Karl Mays, *Beiträge zur Kenntnis der Trypsinwirkung.* Ziel der umfangreichen Arbeit war, die Darst. eines Trypsinpräparats, das gering an M., eiweiſsfrei und im trocknen Zustande haltbar sei. Die Schwierigkeiten, die sich bei der Erreichung dieser Aufgabe entgegenstellen, beruhen in der Unvollkommenheit der Aussalzmethoden, die das wirksame Ferment nicht vollständig niederschlagen oder andererseits viel unwirksame Substanz gleichzeitig ausfällen. Es kann z. B. das Enzym so vollständig in den Nd. eingehen, daſs deren Lsg. dieselbe Wirksamkeit wie ursprünglicher Pankreasextrakt entfaltet; substanzarme Fermentlsgg. sind wenig haltbar u. büſsen schon beim Eintrocknen an der Luft zum Teil ihre Wirksamkeit ein. Fast eiweiſsfreie Fermentlsg. erhielt Vf. durch Dialyse einer Alkoholfällung, die in einem halb mit $MgSO_4$ gesättigten Extrakt erzeugt war; doch hält sich Vf. nicht für berechtigt, dem Enzym Eiweiſscharakter abzusprechen, da bei der starken Verdünnung ein positiver Ausfall der Eiweiſsproben jenseits der Wahrnehmbarkeit liegen kann. Am reinsten erhielt Vf. das Trypsin durch kombinierte Aussalzung mittels NaCl u. $MgSO_4$ bei 40°; die Schädigung durch Trocknung läſst sich durch Beimischung indifferenter Substanzen vermindern. Bezüglich der zahlreichen experimentellen Einzelheiten muſs aufs Original verwiesen werden. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 428—512. 19/6. [23/4.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

S. Salaskin und **Katharina Kowalevsky**, *Über die Wirkung des reinen Hundemagensaftes auf das Hämoglobin, resp. Globin.* LAWROW, SALASKIN und LANGSTEIN haben bei protrahierter, peptischer Verdauung bereits das Auftreten kristallisierter Prodd. (Aminosäuren) beobachtet. Vf. ist der Ansicht, daſs die Verss. LANGSTEINs (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. I. 507; II. 229; C. **1902**. I. 486; II. 389) nichts beweisen, da bei 12-monatlicher Einw. von 1%ig. H_2SO_4 die S. allein die Hydrolyse bewirkt haben könnte. Deshalb haben die Vff. reines Hämoglobin mit PAWLOWs Hundemagensaft von ca. 0,5% Acidität verdaut; nach $1^1/_2$ bis 2 Monaten wurde die Verdauung unterbrochen. Nach bekannten Methoden wurde Leucinimid abgeschieden und das Filtrat nach Ausfällung mittels Phosphorwolframsäure und der üblichen Entfernung des Überschusses eingeengt und nach E. FISCHERS Esterverf. aufgeteilt; dabei wurden erhalten: Alanin, Leucin, Phenylalanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, sowie Pyrrolidincarbonsäure, letztere zum ersten Male bei peptischer Verdauung. — Bei peptischer Ver-

dauung von Ovalbumin beobachteten die Vff. ein amorphes Prod., das bei erneuter Einw. von Magensaft in einer Woche Leucin und Tyrosin abspaltet. Dasselbe wird weiter untersucht. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 567—84. 19/6. [19/5.] Petersburg. Physiol.-chem. Lab. der medizin. Frauenhochschule u. d. Inst. f. experim. Medizin.) NEUBERG.

A. Mouneyrat, *Über die Verteilung des medikamentösen Arsens in Form von Natriummethylarsinat im Organismus und seine Ausscheidung.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 546—49. 5/6. — C. **1903**. I. 981.) DÜSTERBEHN.

A. M. Luzatto, *Über das Verhalten des Allantoins im Tierkörper.* E. SALKOWSKI hat früher (1876) angegeben, daſs Allantoin häufig einen Bestandteil des Hundeharns bildet und darin nach Harnsäurefütterung oder Darreichung von Pankreas nie fehlt; ähnliches konstatierte MINKOWSKI für Thymusfütterung. Über das Schicksal des Allantoins im Stoffwechsel des Kaninchens ist nichts sicheres bekannt. Durch Verfütterung von Allantoin an einem in unzureichender Ernährung gehaltenen Hund ergab sich, daſs von 8 g dargereichter Substanz 3,5745 g, zum Teil als Sediment, wieder erscheinen, während gleichzeitig die Menge der Oxalsäure etwas zunimmt.

Nach Verfütterung von 3 g Allantoin scheidet ein Kaninchen kein Allantoin aus, doch scheint überhaupt nur die Hälfte desselben resorbiert zu werden; dagegen nimmt die Oxalsäureausscheidung zu um annähernd den Betrag, der bei der Behandlung des Allantoins mit Kalilauge neben NH_3, CO_2 u. Essigsäure extra corpus entsteht: $3C_4H_6N_4O_3 + 9H_2O = 6CO_2 + 12NH_3 + CH_3 \cdot COOH + 2(COOH)_2$. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 537—43. 19/6. [29/4.] Berlin. Chem. Lab. d. Patholog. Inst.) NEUBERG.

Harry Scholz, *Beiträge zur Frage der Entstehung des Indikans im Tierkörper.* Entgegen der üblichen, von M. JAFFÉ begründeten Anschauung, daſs Indol im Organismus allein durch Fäulniserreger entstehe, haben insbesondere BLUMENTHAL, LEWIN und ROSENFELD eine B. aus zerfallendem Körpereiweiſs darzutun gesucht. Mit Hilfe der neuen von ELLINGER angegebenen Methode der Indikanbest. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 176; C. **1903**. I. 1443) zeigt Vf., daſs die hauptsächlich auf qualitative Proben gestützten Behauptungen der genannten 3 Autoren einer quantitativen Prüfung nicht Stand halten. Namentlich konnte Vf. die von den genannten Autoren als besonders beweiskräftig für einen Eiweiſszerfall betrachtete Steigerung der Phenolausscheidung an der Hand exakter Phenolbestst. (NEUBERG, Ztschr. physiol. Ch. **27**. 123; C. **99**. I. 1002) ebenso wenig bestätigen, wie die einer Indikanvermehrung. Vf.s Ergebnisse stimmen völlig mit denen von PAUL MAYER (Arch. Anat. Phys. **1902**. 342; C. **1902**. I. 1408) überein, der schon früher die Richtigkeit der Versuchsanordnung und Schluſsfolgerungen bei BLUMENTHAL und LEWIN bestritten hatte. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 513—36. 19/6. [29/4.] Königsberg in Pr. Univ.-Lab. für medizin. Chem. und experim. Pharmakologie.) NEUBERG.

E. Laves, *Über Zuckerbildung im Organismus bei Glykurie und über den Nachweis der pathologischen Ausscheidungen.* Vf. bespricht die Entstehung des Harnzuckers, die Verbrennung der Glucose im Organismus, die Entstehung der β-Oxybuttersäure, der Acetessigsäure und des Acetons und den Nachweis dieser pathologischen Ausscheidungen. (Pharm. Ztg. **48**. 494—95. 20/6. 506—7. 24/6. Vortrag im Hannov. Ärzteverein.) DÜSTERBEHN.

A. Mouneyrat, *Einfluſs des chemischen Zustandes, unter welchem man ein Element dem Organismus darbietet, auf die Schnelligkeit des Überganges dieses Elementes in das Blut.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 549—51. 5/6. — C. **1903**. I. 1091.) DÜSTERBEHN.

Leonard Rogers, *Über die physiologische Wirkung des Giftes der Hydrophiden.* Mit dem Gifte einiger an der indischen Küste vorkommenden *Seeschlangen*, speziell mit dem von Enhydrina Bengalensis, hat Vf. Gelegenheit gehabt, sich eingehend zu beschäftigen. Um das Gift speichelfrei zu gewinnen, wurden die Schlangen veranlafst, auf ein mit dünnem Guttaperchagewebe bespanntes Uhrglas zu beifsen. Die in das Glas entleerten klaren Tropfen wurden dann über $CaCl_2$ oder H_2SO_4 getrocknet. Das getrocknete Gift bildet weifse, durchscheinende Schuppen, ist ll. in W. und in n. Salzlsgg. und läfst sich trocken unbeschadet seiner Wirksamkeit unbegrenzt aufbewahren. Gegen Siedehitze ist es erheblich weniger widerstandsfähig als Cobragift. Mit diesem Gift hat Vf. die Vergiftungserscheinungen bei Anwendung sehr schwacher Dosen festgestellt, die zur Tötung warmblütiger Tiere u. Fische per kg Gewicht nötige kleinste Dosis, die viel niedriger als bei Cobragift ist, ermittelt, und ferner die Einw. auf andere Kaltblüter (nichtgiftige Schlangen), sowie die physiologische Wirkung auf Blut, Puls, Atmung und Nervensubstanz studiert. Einige Verss. zur Gewinnung von Antitoxinen nach dem Verf. von CALMETTE haben bisher zu einem befriedigenden Erfolge nicht geführt. CALMETTES Antivenin erwies sich als unwirksam. (Proc. Royal Soc. London **71**. 481—96. 6/6. Calcutta. Medical Coll.) MACH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. Seifert, *Über die Säureabnahme im Wein und den dabei stattfindenden Gärungsprozefs.* Vf. hat seine früheren Unterss. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **4**. 980; C. **1901**. II. 1133) über den gleichen Gegenstand in erweitertem Umfange fortgesetzt. Die Ergebnisse seiner Verss., deren Einzelheiten eingehend geschildert werden, haben bisher zu folgenden Schlüssen geführt: Die Hauptursache der Säureabnahme im Wein sind besondere Bakterienarten, zu denen vor allem ein fakultativ anaerober Mikrokokkus (M. malolacticus) gehört. Die S. nimmt dadurch ab, dafs die Äpfelsäure vornehmlich in Milchsäure unter B. von sehr wenig flüchtiger S. gespalten wird. Der Mikrokokkus zerlegt nur Äpfelsäure, andere natürlich vorkommende SS. dagegen nicht. In alkoholhaltigen Nährlsgg. ruft er bei Luftzutritt schwache Säuerung (B. von Essigsäure) hervor. In Nährmedien, die Äpfelsäure u. zugleich Zucker enthalten, erzeugt er Säurezunahme. Die entstehende S. ist weder Bernsteinsäure, noch Milchsäure. Die in n. gesunden Weinen enthaltene Milchsäure ist ein Produkt der Äpfelsäurespaltung; ihre B. steht mit dem Säurerückgang im Zusammenhang. Hefe bringt nur wenig Äpfelsäure im Wein zum Verschwinden und erzeugt auch keine Milchsäure. Auch Essigsäurebakterien zers. Äpfelsäure doch ohne B. von Milchsäure, sie vermögen aber auch andere organische SS. zu zersetzen. Der Mikrokokkus gedeiht am besten bei 25—34°; bei 3—4° und bei 37° wächst er nicht mehr. Seine Vermehrung wird durch einen Gehalt von 9 Vol.-% A. schon stark gehemmt, doch findet die Zerlegung der S. noch bei 12—13% A. statt. Ggw. ruhender, bezw. absterbender Hefe begünstigt den Vorgang. Gröfsere Mengen Milchsäure verzögern, bezw. verhindern die Spaltung der S. In alkohol- und äpfelsäurereichen Nährlsgg. findet nur schwache Säureabnahme statt. In N-armen Weinen scheint im Gegensatz zu N-reichen die Entw. der Bakterien u. die Säureabnahme nur gering zu sein. Der Säurerückgang ist nach beendeter Gärung gering u. wird erst gröfser während der Lagerung; Rotweine, die schon nach der Gärung erhebliche Milchsäuremengen aufweisen, scheinen hiervon eine Ausnahme zu machen. In Weinen, die noch Zucker enthalten, kann die Säureabnahme während der Lagerung durch gleichzeitige B. von S. aufgehoben werden. Die Natur der dabei entstehenden S. ist noch nicht aufgeklärt. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **6**.

567—85. Juni. [Febr.] Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefereinzuchtlab. d. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau.) MACH.

Theodor Sedlmayr, *Beiträge zur Chemie der Hefe.* Die Unterss. erstreckten sich auf alkoh. Extrakte aus möglichst frischer, lebenskräftiger Hefe. Durch die Verwendung von starkem A. sollten die Hefe rasch getötet und die enzymatischen Vorgänge, welche beim langsamen Absterben eintreten und durch die Einw. proteolytischer Enzyme zu zahlreichen Zersetzungsprodd. des Plasmas führen, ganz erheblich eingeschränkt, wenn nicht völlig unterdrückt werden. — Es wurde untergärige Kernhefe benutzt, die zunächst gereinigt mit 96%ig. A. (1 l auf 1 kg abgenutschter Hefe) 6 Stunden in Berührung gelassen wurde. Nach Filtrieren des gelben, grün fluoreszierenden Alkoholextraktes wurden Extraktionen mit 80%ig. A. bei 70° vorgenommen. Aus dem A. scheidet sich beim Erkalten Lecithin ab. Die alkoh. Fll. wurden im Vakuum verdampft und das eingedickte Extrakt mit Ä. geschüttelt. Der Rückstand vom Ätherextrakt enthielt Rohlecithin; in der wss. Schicht befanden sich ein peptonartiger Körper, ein Kohlehydrat und Salze. Zur Darst. des *Lecithins* aus dem so gewonnenen Rohlecithin kann man letzteres in Ä. auflösen, filtrieren und in das Filtrat geschmolzenes und gepulvertes Na_2SO_4 behufs Entwässerung der Lsg. bringen. Das Verdampfen des Ä. geschieht durch einen getrockneten Luftstrom. Das Lecithin wird in Chlf. gel. und mit Aceton gefällt. Bei der Analyse erwies sich das Hefelecithin als *Dipalmitincholinlecithin.* Da demselben ein Eiweiskörper beigemengt war, wurde zur Beseitigung desselben das Rohlecithin in Bzl. gel. und diese Lsg. mit Aceton gefällt. Die aufserordentliche Schwierigkeit der Trennung des Eiweifses vom Lecithin, sowie der Umstand, dafs sich das Rohlecithin in absol. A. viel schwerer l., als in ca. 80%ig., machen die Anschauung HOPPE-SEYLERS und LIEBERMANNS wahrscheinlich, dafs das Lecithin nicht frei, sondern mit einem Eiweifskomplex, als *Lecithalbumin*, in der Hefe vorkommt. Man kann annehmen, dafs sich in der Hefetrockensubstanz 2% reines Lecithin neben $1^1/_2$—2% Fett und Fettsäuren befinden.

Die in der wss. Lsg. verbliebene *peptonoide Substanz* schied beim Eindampfen eine geringe Menge eines die Eiweifsrkk. liefernden, in A. unl., in h. und k. W. wl. Körpers ab. Das eingedampfte Filtrat läfst auf Zusatz von A. eine dextrinartige Substanz fallen. Das Kohlehydrat gab die MOLISCHsche α-Naphtolrk. stark, und lieferte mit Phenylhydrazin nach der Invertierung ein Dextrosazon. Daneben dürfte noch Pentosazon vorhanden gewesen sein. — Die Eiweifskörper erwiesen sich als Leimpepton; ob dasselbe aber schon als solches in der „peptonoiden Substanz" vorhanden war, oder sich erst beim Kochen mit Säuren gebildet hatte, blieb unentschieden. Xanthinbasen und Amide liefsen sich in der „peptonoiden Substanz" des wss. Auszuges nicht nachweisen, bezw. im Phosphorwolframsäurend. Dagegen fanden sich im Filtrat davon Hypoxanthin u. Adenin, wahrscheinlich als Spaltungsprodd. der Hefenukleïnsäure. Der Hauptsache nach dürfte es sich um Glykoproteïde handeln, und zwar ähnliche wie das Pseudomucin (Hamarsten), Paralbumin oder Metalbumin.

Durch Extraktion der Hefe mit Ammoniumcarbonat kann man ebenfalls die Eiweifsstoffe erhalten, von denen die koagulierbaren die Eigenschaften des Albumins aufweisen; die nicht durch Hitze koagulierbaren zeigten dieselbe fadenziehende Beschaffenheit, wie die mit A. extrahierten, und ihr Verhalten zu Reagenzien unterstützt die Annahme, dafs es sich um pseudomucinähnliche Verbb. handelt. Die „peptonoide Substanz" der Hefe bildet jedenfalls den Hauptbestandteil der Hefeextrakte des Handels. (Z. ges. Brauw. **26**. 381—85. 397—402. Auszug aus einer Diss. Techn. Hochschule. München.) PROSKAUER.

Ed. von Freudenreich, *Über das Vorkommen von Bakterien im Kuheuter.* Das wichtigste Ergebnis dieser rein bakteriologischen Unters. ist der Nachweis, daſs die Milch schon im Euter mit Bakterien infiziert ist. Dies ist für die Praxis insofern von Bedeutung, als alle Verf. zur Erlangung keimfreier Milch, wie die Verwendung von Melkkanülen, Melkmaschinen u. dergl. von vornherein als aussichtslos zu betrachten sind. Eine absolut keimfreie Milch, sofern man nicht zu einer Sterilisierung seine Zuflucht nimmt, ist daher eine unerfüllbare Forderung. Diese Bakterien scheinen jedoch harmloser Natur zu sein, und es wird immer die Hauptsache bleiben, beim Melken und bei der ferneren Behandlung der Milch die peinlichste Reinlichkeit zu beobachten, um die viel gefährlicheren Schmutz-, Fäulnis- u. Colibakterien fernzuhalten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 401—23. 30/5. Bakt. Lab. Schweiz. landw. Vers.- u. Unters.-Anstalten a. d. Liebefeld b. Bern.)

PROSKAUER.

J. Petruschky u. **H. Pusch**, *Bakterium coli als Indikator für Fäkalverunreinigung von Wässern.* Die Ubiquität des Bakterium coli konnte keineswegs festgestellt werden; wiederholt wurden Wasserproben untersucht, die kein B. coli enthielten. In einigen reinen Brunnenww. war dieses Bakterium selbst in Mengen von $^3/_4$ l nicht nachweisbar, in wenig verunreinigten in 100, 10, bezw. 1 ccm, dagegen wurde es in stark verunreinigten WW., namentlich aus Flüssen, stets und in groſser Anzahl gefunden. Durch quantitative Best. des Coligehaltes konnte ein guter Maſsstab für die Fäkalverunreinigung des W. gewonnen werden. Die gefundenen Unterschiede in der Gröſse der Coliverunreinigung von Oberflächenww. waren so groſs, daſs sie um mehr als das Millionenfache voneinander abwichen. Es konnten vier Verunreinigungsstufen aufgestellt werden, deren jede die vorgehende im Coligehalt um das Zehnfache übertraf. Eine Vermehrung des Coligehaltes bei längerem Stehen wenig verunreinigter WW. fand im Eisschrank nicht statt. Die Prüfung kann daher auch bei versendeten Bruuenww. im Winter einwandfrei vorgenommen werden.

Das Verf. beruht auf der Anreicherung durch Versetzen mit Pepton und 24stündigem Stehen bei 37°, wobei die im W. vorhandenen thermophilen Bakterien alle anderen überwuchern. Die Colikeime werden durch Ausstreichen auf Agar oder DRIGALSKI-CONRADIschem Nährboden zum Wachsen gebracht und dann gezählt. (Z. Hyg. **43**. 304—14. Hyg. Unters.-Anstalt. Danzig.) PROSKAUER.

Carl Bruck, *Experimentelle Beiträge zur Frage der Typhusverbreitung durch Butter.* Vf. wies nach, daſs aus der mit Reinkultur von Typhusbacillen infizierten Milch, bezw. Sahne die Krankheitserreger in die Sahne, bezw. Butter übergingen. Das gleiche Resultat wurde bei Verss. über die Infektion von Butter nach Ausspülen der zur Butterbereitung dienenden Gefäſse mit W., das mit einer Reinkultur von Typhusbacillen und mit natürlichem Typhusstuhl infiziert worden war, erzielt. Einfaches Ausspülen von Gefäſsen, in welche die zum Buttern benutzte Sahne kommt, mit typhusbacillenhaltigem W., das in natürlicher Weise infiziert wird, genügt, um Typhusbacillen in der Butter auftreten zu lassen. Dabei war der zur Wasserinfektion benutzte Stuhl von Typhuskranken nicht besonders reich an Typhusbacillen. Die Lebensdauer der letzteren in Butter lieſs sich bis zum 27. Tage nachweisen. In den ersten Tagen schien sogar eine nicht unwesentliche Vermehrung der Typhuskeime stattzufinden. (Dtsch. med. Wchschr. **29**. Nr. 26. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

G. Sellier, *Bestimmung des Harnstoffs. Ein neues Urometer.* Um bei der Harnstoffbest. zuverlässige Werte zu erhalten, darf man nur in Ggw. von Glucose mit dem durch Bleiessig geklärten Harn und mit ganz frisch bereiteter Bromlauge arbeiten. Letztere stellt Vf. nach MOREIGNE aus 110 ccm NaOH von 36° Bé., 70 ccm W. u. 10 ccm Brom her. In dem App. (Fig. 5) gibt man in *A* durch Einlaufenlassen der Wand entlang 2 ccm des geklärten Harns u. 1 ccm 25%iger Glucoselsg., in *B* 15 ccm der Bromlauge, schliefst den App., bringt ihn in W. ein und stellt nach Temperaturausgleich das W. im graduierten Rohr durch Lüften des Pfropfens so ein, dafs das W. im Rohr auf 0 steht und gleichzeitig in Höhe des Wasserniveaus des Einstellgefäfses. Man vermischt nunmehr die Reagenzien in *A* und *B*, hebt nach Temperaturausgleich das Rohr bis zur Niveaugleichheit des W. innen u. aufsen u. liest ccm N ab. (Ann. Chim. anal. appl. 8. 210—12. 15/6.) WOY.

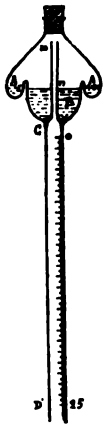


Fig. 5.

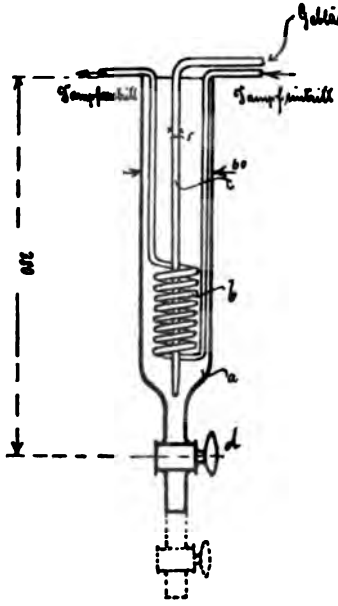


Fig. 6.

D. Holde, *Scheidevorrichtung für verschieden schwere Flüssigkeiten.* Vf. hat nach dem Prinzip der im Grofsbetrieb gebrauchten Raffinationsapparate folgende Raffinationsvorrichtung (Fig. 6) für den Laboratoriumsbedarf konstruiert: Dieselbe besteht aus dem je nach Bedarf ½—2 l fassenden cylindrischen Gefäfs *a* mit konischem Boden und Ablafshahn *d* — ein zweiter unterer Glashahn kann event. dazu dienen, die beim Ablassen durch den oberen Hahn etwa durchgegangenen kleinen Mengen Öl von dem Rest der Waschfl. zu trennen — zum Ablassen der schwereren Waschfl., einer aus Al oder bestgekühltem Glase bestehenden Dampfschlange *b*, welche zum Erhitzen der zu mischenden Fll. dient, und dem gläsernen Luftzuführungsrohr *c*, das zum Rühren der Fll. durch den Luftstrom eines Wasserstrahlgebläses dient. Befestigt wird der App. in einer Kühlerklemme oder, bei gröfseren Dimensionen, auf einem Dreifufs. Man kann erforderlichenfalls, wenn man auch mit S. in dem App. raffinieren will, seitlich unten am Gefäfs noch einen Ablafshahn anbringen. Auch kann man das Gefäfs oben, um Verspritzen zu vermeiden, mit einem Deckel versehen, durch welchen Dampf- u. Luftzuführungsrohr hindurchgehen, indessen sind schon bei der offenen Form des App., wenn nicht zu hoch aufgefüllt wird, Verspritzungen nicht zu befürchten. Der App. kann selbst-

verständlich auch für andere Zwecke der Heifsauswaschung von anderen verschieden schweren Fll., auch zum Trocknen der gelaugten und gewaschenen Öle unter Durchleiten eines sehr heifsen Dampfstroms u. eines genügenden Luftstroms benutzt werden. — Bezugsquelle des App.: Dr. PETERS & ROST, Berlin N. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 121—22. Juni.) ROTH.

P. Yvon, *Studien über Normaltropfenzähler.* (Schluſs von C. **1903**. I. 1433.) Vorliegender Teil der Abhandlung beschäftigt sich mit dem Vergleich der Tropfenzähler von LEBAIQUE und ESCHBAUM, mit der Feststellung des Tropfengewichtes sowie des Verhältnisses desselben zur Fallgeschwindigkeit und des Einflusses des inneren Durchmessers des Ausflusses auf das Gewicht der Tropfen, Höhe des Falles und des äufseren Durchmessers auf den zurückbleibenden Rest des Tropfens.

Aus den Versa. ergab sich, daſs ein n. Tropfenzähler, welcher 20 Tropfen für 1 g destillierten W. liefert, einen inneren Durchmesser seiner kapillaren Ausflufsröhrchen von 0,595 (bis 0,60) mm besitzen muſs; der Gesamtdurchmesser (äufsere Durchm.) kann zwischen 3 und 3,05 mm und die Höhe des Falles von 0,02 bis 0,04 m (mittleres Gewicht von 20 Tropfen = 1,0006 g) oder von 0,05—0,06 (Gewicht von 20 Tropfen = 1,005 g) schwanken. Vf. behandelt noch die Form, welche man dem App. geben kann, und führt schliefslich eine Tabelle an, in welcher von einer Reihe von pharmazeutischen Präparaten und von A. verschiedener Stärke Tropfenzahl von 1 g u. das Gewicht von 100 Tropfen aufgeführt ist. (J. Pharm. Chim. [6] **17**. 508—18. 1/6.) PROSKAUER.

J. Denso, *Beiträge zur Kenntnis der quantitativen elektrolytischen Metallabscheidung.* Die Zersetzungsspannung des Kupfersulfats in normaler Lösung ist 1,48 Volt, die der Sulfate von Zn, Cd und Co 2,54, 2,24 u. 2,09. *Kupfer* läfst sich also bequem von diesen Metallen trennen durch Anwendung einer 2 Volt nicht übersteigenden EMK., wie sie am bequemsten von einem Akkumulator geliefert wird. Die Stromstärke läfst sich erhöhen durch Rühren der Fl. mit Hilfe einer bewegten Anode, durch Platinierung der Anode und durch Erhöhung der Säurekonzentration. Der Einfluſs jeder einzelnen dieser Abänderungen wurde geprüft und der Erwartung gemäfs bestätigt gefunden. Es gelingt mit einem einzelnen Akkumulator als Stromquelle, 0,25 g Kupfer vollständig und rein in gut haftender Schicht auf Drahtnetzelektroden in 3—$3^1/_2$ Stunden abzuscheiden. Da keine Salpetersäure in der Lösung zugegen ist, löst sich während des Herausnehmens der Kathode aus dem Bade u. während des Auswaschens nichts auf. Durch Anlegung einer höheren Spannung von 2,6 Volt kann man aus der sauren Lsg. direkt das Kadmium vollständig fällen, solange die Schwefelsäure nicht wesentlich stärker als $^1/_{10}$-n. ist. Wird die Spannung von 2,6 Volt nicht überschritten, so kann man auch aus zinkhaltiger Lsg. das Kadmium frei von Zink ausscheiden. Zur Trennung des *Nickels* vom Kupfer neutralisiert man nach völliger Abscheidung des Kupfers mit 2 Volt nahezu vollständig mit Natriumcarbonat und elektrolysiert mit zwei hintereinander geschalteten Akkumulatoren und einem Vorschaltwiderstand. Bei 0,5 Amp. oder weniger ist das Nickel über Nacht vollständig abgeschieden. *Zink* kann vom Kadmium völlig getrennt werden, auch wenn dieses nur in kleiner Menge vorhanden ist, wenn man mit 2,6 Volt aus $^1/_{10}$-n. saurer Lsg. das Kadmium ausscheidet und dann bei 3 Volt das Zink aus der cyankalischen Lsg. fällt. (Z. f. Elektrochemie **9**. 463—70. 4/6. Dresden. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

G. Modrakowski, *Über die Schwefelbestimmung im Harn mittels Natriumsuperoxyd.* Vf. empfiehlt zur Säurebest. im Harn 50,0 ccm desselben auf 1—2 g in einer Nickelschale befindliches Natriumsuperoxyd tropfen zu lassen, zum Sirup auf dem

Wasserbade zu konzentrieren, von neuem 2—3 g Natriumperoxyd zuzusetzen und nach Aufhören der energischen Wasserdampfentw. über einer Spiritusflamme zu verbrennen. Die in verd. HCl gelöste und von Nickelspuren abfiltrierte Schmelze kann direkt mit $BaCl_2$ gefällt werden, ohne daſs Kochen mit Bromwasser oder vorheriges Abdampfen wie bei der Salpeter-Sodaschmelze erforderlich wäre. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 562—66. 19/6. [18/5.] Lemberg. Hygien. Inst.) NEUBERG.

G. Guérin, *Das Wenzellsche Reagens und die Identitätsreaktionen des Strychnins.* Das WENZELLsche Reagens (Lsg. von 1 Teil $KMnO_4$ in 200 Teilen H_2SO_4) gilt allgemein als eins der empfindlichsten auf Strychnin; aber seine Anwendung erfordert die Beseitigung anderer Alkaloide und auch von organischen Substanzen, welche leicht dabei zu Fehlschlüssen führen können. Hierher gehören Weinsäure, Zitronensäure, deren Salze und Sulfocyanate, die sich mit dem Reagens violettblau färben; jedoch ist die Rk. weniger intensiv u. dauerhaft, als beim Strychnin. Die angeführten Verbb. sind ohne Einw. auf die Reagenzien von MANDOLIN u. KUNDRAT (Lsgg. von 0,5 g bezw. 1 g Ammoniumvanadat in 100 g H_2SO_4), sowie auf die schwefelsaure Lsg. des Ceroxyds (Reagens von SONNENSCHEIN). $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 reagiert nicht mit Rhodanaten und färbt sich mit Tartraten und Citraten dauernd grün, eine Rk. die mit der vorübergehenden violettblauen des Strychnins nicht verwechselt werden kann. (J. Pharm. Chim. [6] **17**. 553. 15/6.) PROSKAUER.

Heinrich Rosin, *Eine Verschärfung der Seliwanoffschen Reaktion.* Löst man den bekannten roten Farbstoff, der beim Kochen von Ketosen mit HCl + Resorcin entsteht, nach dem Erkalten in Soda durch Zugabe von Na_2CO_3 (fest oder in Lsg.) direkt zur Flüssigkeit, so trübt sich die Lsg. unter Orangefärbung und gibt nun an Amylalkohol einen roten und zugleich grün fluoreszierenden Farbstoff ab, der auf Zusatz weniger Tropfen absoluten A. rein rosarot wird. Diese Fl. zeigt im Gegensatz zur ursprünglichen Seliwanofffärbung auch in erheblicher Verdünnung ein sehr charakteristisches Spektrum. In dünnen Lsgg. tritt ein einziger Streifen im Grün bei der Linie E bis b auf; in konz. Lsgg. ist der Streifen sehr dunkel u. beiderseitig verbreitert, während bei F im Blau ein schwacher neuer Streifen erscheint. Diese Rk. tritt mit Fruktose, Sorbose aber schwach auch mit Glucosamin ein. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 555—56. 19/6. [5/5.] Berlin. Chem. Lab. d. Patholog. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

G. Romijn und **J. A. Voorthuis**, *Bestimmung des Formaldehyds in der Luft.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 540—43. 5/6. — C. **1903**. I. 937.) DÜSTERBEHN.

R. Kobert, *Nachweis von Pyramidon.* Vf. weist darauf hin, daſs die Rk. des Pyramidons mit Fe_2Cl_6, sowie mit oxydierenden Enzymen nicht von G. RODILLON (J. Pharm. Chim. [6] **17**. 172; C. **1903**. I. 642) zuerst entdeckt ist, sondern von ihm in Gemeinschaft mit P. HOFFMANN (Arch. intern. de Pharmacodyn. **6**. 171) schon vor mehreren Jahren mitgeteilt wurde. In der betr. Abhandlung wird neben der Fe_2Cl_6-Rk. auch eine auf oxydativer Wirkung beruhende angeführt; man soll ein Gemisch von Blut (in 2%ig. Lsg.) mit H_2O_2 auf Pyramidonlsgg. einwirken lassen, welche dadurch violett gefärbt werden. (Pharm. Ztg. **48**. 425. 27/5.) PROSKAUER.

G. Denigès, *Nachweis des Chinins in den Flüssigkeiten des Organismus mit Hilfe seiner fluoreszierenden Eigenschaften.* Vf. beobachtet die Fluoreszenz in Lsgg. von schwefelsaurem Chinin beim Lichte eines brennenden Magnesiumdrahtes; hierbei ist es noch möglich, 2 mg gel. Chininsulfat in 1 l W. deutlich zu erkennen. Aus Harn stellt man sich eine Lsg. davon so dar, daſs man 10 ccm Harn mit 10 Tropfen NH_3 und 15 ccm Ä. unter Vermeidung von Emulsion schüttelt. Die äth.

Lsg. wird durch ein feuchtes Filter filtriert, mit W. und Schwefelsäure geschüttelt und dann bei Magnesiumlicht beobachtet. — Bei Speichel- und Gallenunterss. verfährt man ebenso, nur dafs man mit 20 ccm Ä. extrahiert. Die bei Galle in die äth. Lsg. übergehende blauviolett fluoreszierende Substanz wird beim Schütteln mit verd. H_2SO_4 nicht von letzterer aufgenommen. — Blut (10 ccm) behandelt man mit 10—15 ccm einer frisch bereiteten Lsg. von Natriummetaphosphat und Schwefelsäure, erhitzt und filtriert; das Filtrat wird nach dem Erkalten mit NH_3 und 15 ccm Ä. geschüttelt. — Bei Milch verfährt man fast in gleicher Weise, wie beim Blut. Für den Nachweis von Chinin in pharmazeutischen Präparaten, im Chinawein, Chinaextrakten, eignet sich das Verf. ebenfalls. (J. Pharm. Chim. [6] **17**. 505—8. 1/6.) PROSKAUER.

F. G. Wiechmann, *Eine restierende Fehlerquelle der optischen Zuckeranalyse.* Vf. zeigt an der Hand eingehender Unterss. über D. und Volumen des durch Bleiessig erzeugten Nd., dafs der durch diesen Nd. verursachte Fehler namentlich bei der Unters. von importierten Rohrzuckern keineswegs vernachlässigt werden darf. Es ergaben sich bei Berücksichtigung des Niederschlagsvolumens Differenzen im Zuckergehalt bis zu 0,98° VENTZKE. Der Fehler wird auch durch andere mögliche Fehler, die z. B. durch Ablesen bei höherer Temperatur entstehen könnten, nur zu einem sehr kleinen Teil ausgeglichen. Für Rohrzucker schätzt Vf. den durchschnittlich entstehenden Fehler auf mindestens +0,25° VENTZKE, für Rübenzucker ist er wesentlich kleiner. Vf. empfiehlt, entweder die Gröfse des Fehlers unter verschiedenen Bedingungen zu bestimmen und eine entsprechende Korrektur anzubringen oder nach einer Methode zu suchen, die Entfärbung der Lsgg. ohne B. von Ndd. bewirken kann. In Rücksicht auf die hiermit verbundene bedeutende Arbeit ersucht Vf. die internationale Kommission für einheitliche Methoden der Zuckerunters. die Ausarbeitung und Einführung einer geeigneten Methode in die Hand zu nehmen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 498—509. 11/6. Vortrag für d. intern. Kongr. für angew. Ch.) MACH.

Bestimmung *des Cantharidins in den Canthariden.* Nach dem Verf. von LÉGER (J. Pharm. Chim. [6] **17**. 457; C. **1903**. I. 1444) ausgeführte Bestst. liefsen erkennen, dafs das Trocknen des Cantharidins bei 60—65°, wie angegeben, genau auf eine Stunde beschränkt werden mufs. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **41**. 274 bis 275. 6/6.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Léo Vignon, *Einfluſs des Kupfers bei der Versilberung des Glases.* Vf. hat den Einfluſs von kupferhaltigem dest. W. auf die Versilberung des Glases durch ammoniakalische, seignettesalzhaltige Silbernitratlsg. studiert und gefunden, dafs durch eine sehr geringe Menge Cu (etwa 0,8 mg auf 1 l) der Versilberungsprozefs erleichtert wird, indem die Spiegelbildung schon bei einer niedrigeren Temperatur erfolgt. Eine gröfsere Menge von Cu beeinfluſst die Farbe des Spiegels und kann sogar die Spiegelbildung verhindern. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 515—17. 5/6.) DÜSTERBEHN.

P. Herrmann, *Die Bestimmung der Reinheit des Saftes der Rübe.* Der hohe Wert einer Best. der Saftreinheit für die Beurteilung von Saftgewinnungsverff., von Dünge- und Anbauverss., sowie für die Samenzüchtung und die Unbrauchbarkeit der Preſssaftmethode für diese Zwecke hat eine erneute Prüfung des Verf. von KRAUSE (Österr. Ztschr. **1899**. 486) veranlafst. Danach gibt die KRAUSEsche Digestionsmethode, wenn gleichmäfsige Versuchsbedingungen eingehalten werden,

genügende Werte für vergleichende Unterss. Ein längere Zeit durchgeführter Vergleich zwischen der Reinheit des Rübensaftes nach KRAUSE und der Reinheit des aus den Rüben fabriksmäfsig gewonnenen Diffusionssaftes ergab mit verschwindender Ausnahme eine Übereinstimmung in Zu-, bezw. Abnahme der Reinheit beider Säfte. Das Verf., für dessen gleichmäfsige Ausführung besonders die Verwendung grob gehackten Rübenbreis, eine Digestionsdauer von 30 Minuten und eine Digestionstemperatur von 90° vorgeschlagen wird, liefert Reinheitsquotienten, die jedenfalls relativ der Reinheit des Rübensaftes entsprechen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 485—89. 11/6. Dormagen. Vortrag f. den internat. Kongrefs für angewandte Chemie.) MACH.

Sigmund Stein, *Tafelsirup*. Die ausgedehnte Verwendung von Sirup zum menschlichen Genusse, wie sie in England und den Vereinigten Staaten eingeführt ist, wäre auch für den Kontinent zu erstreben und liefse sich, wie Vf. ausführt, auch relativ leicht erreichen. Durch geeignete Behandlung der Rübenmelasse und Mischen mit billig zu importierendem Rohrsirup könnte eine lohnendere Verwendung der Melasse als bisher erreicht werden. Im Anschlufs hieran berichtet Vf. über eine Reihe von Sirupanalysen und über seine ausgedehnten Versuche, die Eigenschaften der Sirupe, wie Farbe, Glanz, Geschmack, zu verbessern, sowie vor allem, das Ausbleiben der Kristallisation zu erreichen. Auch mit dem Einfluſs des Lichtes auf den Tafelsirup hat sich Vf. eingehend beschäftigt. Bezüglich der Ergebnisse dieser Unterss. mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 509—26. 11/6. Liverpool. Vortrag f. den internat. Kongrefs für angewandte Chemie.) MACH.

Karl Braun und **Emil C. Behrendt**, *Beitrag zur fermentativen Spaltung der Fette, Öle und Ester. II. Mitteilung*. Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1142; C. **1903**. I. 1195. Vff. liefsen a) zerstofsene Samen von *Abrus precatorius* und b) fein zermahlene *Ricinussamen* auf 1. *Lanolin* (neutrales Wollfett B der Wollwäscherei und Kämmerei von Döhren bei Hannover), — 2. *Carnaubawachs* und — 3. auf *Essigsäure-*, *Benzoesäure-*, *Buttersäureäthylester*, *Essigsäureamylester*, *Acetessigester* und *Himbeeräther* (eine alkoh. Lsg. von Äthylestern der Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Önanthylsäure, Sebacylsäure, Benzoesäure, sowie von Amylestern der Essigsäure und Buttersäure) einwirken. In der Mehrzahl der Fälle war die Spaltungskraft des *Abrins* bedeutend stärker als die des *Ricins*. Die freie Acidität war der B. neuer Säuremengen förderlich, doch entsteht auch bei Einw. des Abrins auf Lanolin nach der Neutralisation der vorhandenen Acidität eine nicht unerhebliche Menge freier S., ohne dafs jedoch der die Säurebildung) fördernde Einfluſs der NaOH auf das Abrin bei Ggw. von Lanolin so stark ist wie bei Ggw. von Ricinusöl (vgl. die frühere Mitteilung l. c.). Das Licht spielt keine wesentliche Rolle bei der Spaltung von Fermenten auf Fette; mäfsige Wärme ist derselben nur förderlich. Geringe Mengen von Hg-, Cu- u. Fe-Salzen, ferner A. und ganz allgemein alkoholhaltige Lsgg., z. B. das offizinelle Aqua amygdalarum amararum, wirken hindernd auf die Spaltung, Mg-, Alkalisalze, sowie Wo-Verbb. sind ohne Einfluſs auf dieselbe. Bei der Einw. eines Gemisches von gleichen Teilen Abrin und Ricin auf Ricinusöl wirkte die freie S. hindernd, und die nach der Neutralisation mit NaOH event. auftretenden kleinen Aciditätsmengen verschwanden bald. Bei der Wiederholung früherer Verss. mit reinem *Emulsin* ergab dieses nur eine ganz geringe Spaltung, und nach Verss. über die Einw. von bitteren Mandeln auf Ricinusöl wird diese an u. für sich geringe Spaltungskraft des Emulsins lediglich zur Zers. des *Amygdalins* benutzt. Letzteres wirkt auf Ricinusöl nicht fettspaltend, ebensowenig *schwarzer Senfsamen* (Sinapis nigra) und *Goldlack* (Cheirantus Cheiri), d. h. *Myrosin* in Verb.

mit dem *myronsauren Kalium*. Dagegen zeigte *Myrosin* allein, z. B. aus getrockneten Stengeln und Blütenteilen vom Goldlack auf Ricinusöl, sowie auf Himbeeräther, eine fettspaltende Wirkung, die ihrer Intensität nach etwa in der Mitte zwischen Emulsin und Ricin steht. *Crotonsamen* scheinen Fette nicht zu spalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1900—11. 20/6. [2/6.] Berlin C. 2. Chem. Lab. von Dr. BRAUN u. KRÜHN.) ROTH.

L. E. Andés, *Reinigen und Bleichen von Bienenwachs*. Beschreibung der üblichen Verfahren. (Seifensiederzeitung **30**. 405—6. 3/6. 420. 10/6. u. 437—38. 17/6.) ROTH.

C. Liebermann, *Über Beizenfarbstoffe*. (Vortrag, gehalten auf dem V. Internationalen Kongreſs für angewandte Chemie zu Berlin.) Die Beizfärberegel von LIEBERMANN und v. KOSTANECKI besagt, daſs bei den Anthrachinonderivaten die 1,2-Stellung zweier Hydroxyle oder eines Hydroxyls und eines Carboxyls für die Eigenschaft des Beizenfärbens Bedingung sei. Der Vf. widerlegt nun die Einwendungen, welche in den letzten Jahren gegen diese Regel erhoben worden sind. Die Regel bezieht sich nur auf die seit längerer Zeit bekannten Beizen, Al_2O_3, Fe_2O_3 und Cr_2O_3, die „gewöhnlichen Beizen“, nicht aber auf die in neuerer Zeit zur Prüfung herangezogenen SCHEURERschen Beizen. Auch die gewöhnlichen Beizen werden von manchen nicht orthoständigen Hydroxylfarbstoffen schwach angefärbt; diese Färbungen sind aber mit einer richtigen Beizenfärbung gar nicht zu verwechseln. Die Prüfung auf Beizfärbevermögen hat ferner selbstverständlich mit gebeizter Baumwolle zu geschehen; daſs auf gebeizte Wolle auch Farbstoffe mit anderer als der 1,2-Stellung fixierbar sind, besagt nichts gegen die Regel, da hier schon direkte Affinität zur Wollfaser vorhanden ist. Die orthoständige Sulfurylgruppe kann in manchen Fällen ein Hydroxyl ersetzen; jedoch ist sie demselben nicht gleichwertig. So färbt diamidoanthraflavindisulfosaures Natrium die gewöhnlichen Beizen nur schwach an. Daſs Dioxynaphtacensulfosäure trotz mangelnder Hydroxylorthostellungen Beizen färbt, ist vielleicht dadurch zu erklären, daſs die Sulfurylgruppe entgegen der bisherigen Annahme in Peristellung zu einem Hydroxyl sich befindet. Die Azofarbstoffe aus o-Amidophenol u. Resorcin, Naphtol etc. färben, wie der Vf. geprüft hat, entgegen der Angabe in der Patentliteratur, die gewöhnlichen Beizen so gut wie nicht an, folgen also der Regel.

Als eine Bestätigung der Regel ist die Beobachtung des Vf.s anzuführen, wonach nichtbeizenfärbende Farbstoffe durch Einführung zweier orthoständiger Hydroxyle zu Beizenfarbstoffen werden. So wurden aus Phtalsäureanhydrid und Oxyhydrochinon beizenfärbende Fluoresceïne, aus Protokatechualdehyd und Dimethylanilin beizenfärbende Triphenylmethanfarbstoffe erhalten; das Piperonal hingegen, in welchem die Hydroxyle verätherт sind, liefert keine Beizenfarbstoffe, ebensowenig Resorcylaldehyd, dessen Hydroxyle in m-Stellung zu einander stehen. (Färberzeitung **14**. 197—99. 15/6.) PRAGER.

Walter Clairmont, *Anilinschwarz in Kombination mit Buntreserven unter Eisfarben*. Als Reserve unter Eisfarben wird Zinnoxydulhydrat empfohlen. Für Weiſsreserven setzt man der Farbe etwas Zinnsalz zu, um sie saurer u. reservekräftiger zu machen. Für Buntreserven werden entsprechende basische Farbstoffe (Auramin, Thioflavin, Viktoriablau, Thioninblau, Brillantgrün etc.) verwandt und mit 60 g Tannin im Liter oder mit Gelatine nach BINDER u. SÜNDERS (Bull. Soc. ind. Mulhouse **1901**. 330) fixiert. Die Reservefarben werden durch den Zusatz von Weinsäure und citronensaurem Ammoniak sauer gehalten. Zur mechanischen Unterstützung des Zinnoxydulhydrats wird der Druckfarbe Kaolin u. eine geeignete Verdickung, wie dunkel gebrannte Stärke, beigefügt. Das Kaolin, das Zinnoxydulhydrat

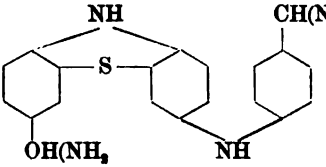
und das citronensaure Ammoniak werden mit der Verdickung u. der nötigen Menge Öl u. Glycerin in einer Kugelmühle gemahlen, und der Paste wird vor dem Druck das Zinnsalz oder die Farbstofflsg. mit Tannin oder Gelatine zugefügt. Als Anilinschwarz eignet sich jedes Vanadiumschwarz. Die weifsen Stücke werden mit Anilinschwarz und dem Reservepapp bedruckt, durch den Mather-Platt genommen, darauf durch eine Ammoniakpassage u. im Falle der Anwesenheit von Buntreserven nochmals durch den Mather-Platt genommen. Das Grundieren mit β-Naphtol erfolgt darauf in einem Bade, das etwa 30 g Naphtol im Liter enthält und mit etwa 50 g neutralem Traganthw. auf ein Liter versetzt ist.

Die Imprägnierung erfolgt mittels Walzen von der nicht bedruckten Seite her. Die schnell getrockneten Stücke werden dann in bekannter Weise mit diazotiertem p-Nitranilin oder α-Naphtylamin behandelt. Bezüglich der genaueren Ausführung mufs auf das Original verwiesen werden. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 241 bis 244. 15/6. [Mai.] Mülhausen i/Els.) PRAGER.

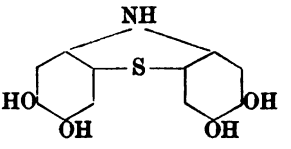
Bernthsen, *Die Teerfarbstoffe in neuerer Zeit.* Vortrag, gehalten vor dem Verein zur Beförderung des Gewerbefleifses im Hofmannhaus in Berlin am 5. Januar 1903. (Färberzeitung **14**. 158—63. 15/5. 180—83. 1/6. 203—9. 15/6.) PRAGER.

Raymond Vidal, *Über den Einfluſs der Substitution bei den Diphenylaminen auf die Erzeugung direkt färbender Schwefelfarbstoffe.* Bei der Einw. von Schwefel auf parasubstituierte Diphenylamine (oder auf Verbb., aus welchen letztere sich bilden) entstehen dreierlei Reaktionsprodd.: 1. Thiodiphenylamine (violett), 2. blaue Farbstoffe, 3. schwarze Farbstoffe, die durch überschüssigen Schwefel oder Schwefelalkalien in grün verwandelt werden. Das Vorwalten eines dieser drei Prodd. im Endprod. hängt von den Reaktionsbedingungen ab. So entstehen das Thiodiphenylamin u. das Blau bei gemäfsigter Rk. u. geringer Schwefelmenge, das Schwarz bei erhöhter Temperatur und vermehrtem Schwefelzusatz. Je näher das Ausgangsmaterial dem Endprod. steht, um so gemäfsigter verläuft die Rk.; man erhält daher aus einem Diphenylamin oder einem Thiodiphenylamin leichter blaue, aus Nitro- und Aminophenolen leichter schwarze Farbstoffe; man kann jedoch stets die Rk. bis zur Schwarzbildung durchführen. In jedem Falle hängt die Nuance des Endprod. nicht sowohl von der Substitutionsart der Ausgangsmaterialien ab, wie in vielen Patenten behauptet wird, als von der Ausführungsart der Reaktion, welche das Verhältnis zwischen violettem, blauem, schwarzem, bezw. grünem Reaktionsprod. bestimmt. Die Bildung der Thiodiphenylamine erfolgt durch Erhitzen 1. polysubstituierter Benzole mit Schwefel, 2. von Diphenylaminen mit Schwefel, 3. gewisser tri- oder tetrasubstituierter Benzole mit wss. Lsgg. von Alkalihyposulfiten oder von Schwefel-Schwefelalkali, 4. der Thiosulfonate von Aminophenolen mit Lsgg. von Schwefelalkalien; 5. Thiodiphenylamine der Formel I. bilden sich unter geeigneten Bedingungen aus den Diphenylamin bildenden Stammkörpern, indem zuerst ein Thiodiphenylamin entsteht und sich dieses mit einem p-disubstituiertem Benzol kondensiert.

I.



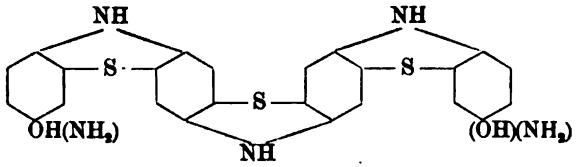
IV.



Die Bildung der blauen Farbstoffe erfolgt durch Einw. von Schwefel auf die Thiodiphenylamine. Sie besteht lediglich in der durch Schwefel bewirkten

Verknüpfung von Benzolkernen. Dies folgt daraus, daſs 1. kein Ammoniak entsteht, 2. daſs auch Di-p-dioxythiodiphenylamin in ein Blau verwandelt werden kann, 3. daſs durch Entschwefelung aus den blauen Farbstoffen die Thiodiphenylamine regeneriert werden können. Die Bildung der schwarzen Farbstoffe ist durch Ammoniakentw. charakterisiert. Diese tritt erst lange nach der H_2S-Entw. auf, welche die Thiodiphenylaminbildung begleitet. Gleichzeitig wird die pastöse oder geschmolzene Reaktionsmasse fest und zerreiblich. Die NH_3-Entw. bekundet die Kondensation von Benzolkernen durch Vermittlung zweier NH_2-Gruppen, welche unter NH_3-Abgabe eine Diphenylaminbindung erzeugen. Es ergibt sich für die schwarzen Farbstoffe danach die Formel II.

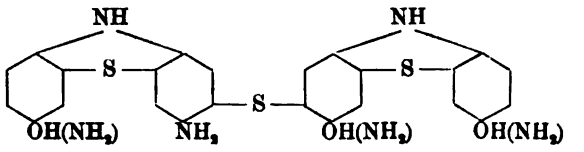
II.



In Übereinstimmung damit ist es nicht möglich, z. B. aus Di-p-oxythiodiphenylamin und Schwefel allein ein Schwarz zu erzeugen.

Die Konstitution der blauen Farbstoffe, deren B. aus den Thiodiphenylaminen ohne NH_3-Entw. erfolgt, ist entsprechend dem Schema III. anzunehmen.

III.



In Übereinstimmung damit liefert Di-p-dioxydiphenylamin ein Blau (aber kein Schwarz, s. o.), Di-p-di-m-tetraoxydiphenylamin (Formel IV.) aber weder ein Blau, noch ein Schwarz.

Von einem Einfluſs der Substituenten auf die B. von Schwefelfarbstoffen kann also nur insofern gesprochen werden, als die Natur oder die Stellung der Substituenten die B. von Blau und Schwarz verhindern können. Wo jedoch Farbstoffbildung stattfindet, sind sonstige Substituenten auf die Qualität der Prodd. ohne Einfluſs. (Mon. scient. [4] **17**. 427—30. Juni.) PRAGER.

E. Valenta, *Sensibilisierungsvermögen einiger Farbstoffe der Cyaningruppe auf Bromsilbergelatine.* Der Vf. hat eine gröſsere Zahl solcher Stoffe (hergestellt von Dr. KÖNIG in Höchst a. M.) hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens und ihrer sensibilisierenden Wirkung untersucht und teilt die erhaltenen Resultate mit; für einige Farbstoffe werden die Spektrumphotographien auf sensibilisierten Trockenplatten wiedergegeben. Die Verb. „Orthochrom T" zeigt ähnliche Wirkung wie Äthylrot, reicht aber weiter ins Rot als dieses. Die untersuchten Farbstoffe gestatten eine zeitweilige Betrachtung der Platten bei rotem Lichte während der Entw. (Photogr. Corresp. **1903**. 6 S. Sep. v. Vf. Wien. Graph. Lehr- u. Vers.-Anst.) MITTASCH.

P. D. Zacharias, *Zur Chemie der Textilfasern.* Die Grundlage für die Erörterungen des Vf.s bildet seine Auffassung der Textilfasern als Kolloidalgebilde. Den Kolloidalzustand hat der Vf. in einer früheren Abhandlung (Z. physik. Ch. **39**. 468; C. **1902**. I. 518) näher präzisiert. Die Textilfasern zeigen alle typischen Eigenschaften der Kolloide. Sie sind hygroskopisch, quellen in W. u. verschiedenen

anderen Fll. und Lsgg. auf und werden bei einer bestimmten Konzentration, Temperatur u. Druck ohne bestimmte Löslichkeit zu kolloidalen Lsgg. gelöst. Zellulose wird aus solchen Lsgg. wieder im Gelzustande mit kleiner Veränderung wiedergewonnen, während Wolle und Seide immer mit hydrolytischer Zers. gelöst werden, u. aus ihren Solen läfst sich nur Lanugin- und Sericinsäure wiedergewinnen. Die elementare Zus. der Fasern ist nicht sicher festgestelt, besonders bei den animalischen, wo der Stickstoff- und Schwefelgehalt um ein beträchtliches schwanken. Der Prozefs des Trocknens kommt bei den Fasern nicht zu Ende, eine Grenze zwischen hygroskopischem und konstitutivem W. läfst sich nicht erkennen. Bestimmte Verbb. der Fasern kennt man nicht. Sie absorbieren und halten kleine Mengen von SS. und Basen fest, vermutlich infolge von Zers. Verschiedene Fll. und konz. Lsgg. bewirken bei kurzer Einw. eine physikalische Veränderung der Fasern (Mercerisierung), durch welche die Absorptionsfähigkeit und zugleich ihr Färbevermögen erhöht wird.

Der Vf. unterzieht die Unterss., welche die Existenz gewisser Gruppen saurer oder basischen Charakters in der Fasersubstanz erweisen sollen, einer Kritik. E. KNECHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1558) hat die saure und basische Natur der Wolle und Seide zu beweisen gesucht. Beim Färben mit basischen Farbstoffen bleibt die S. des Farbsalzes quantitativ im Bade zurück. Der Vf. macht aber darauf aufmerksam, dafs die Wolle als Amidosäure sich mit dem ganzen Farbstoff verbinden und nicht die S. im Bade zurücklassen müfste. Die Spaltung des Farbsalzes beruht vielmehr auf Hydrolyse, und die Färbung beruht auf der B. eines unl. Nd. von kolloidaler Farbbase. — Nach VIGNON (C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. 286. 909; **112**. 487. 580. 623) ergibt sich die saure und basische Natur der Fasern daraus, dafs beim Einbringen derselben in normale SS. u. Alkalilsgg. Wärmeentw. eintritt. Nach dem Vf. ist diese sehr geringe Wärme weiter nichts als Quellungswärme; sie wird auch bei W. oder KCl-Lsg. beobachtet; auch Tierkohle zeigt solche Wärmeentw. Die aus jenen Wärmetönungen gezogenen Schlüsse über den Grad der sauren u. basischen Funktionen der Faser sind hinfällig. Das Baumwolle beim Erwärmen mit wss. NH_3 auf 200° Amidgruppen aufnehme u. stärker basisch werde, ist gleichfalls unrichtig; die Steigerung der Affinität zu Farbstoffen wird durch andere Fll. ebenfalls bewirkt. — C. O. WEBER (MEYERs Jahrbuch der Chemie **1895**. 431. 527) hat (zum Beweis der Existenz von NH_2- und CO_2H-Gruppen in der tierischen Fasersubstanz) essigsaure Albuminlsg. mit sauren Farbstoffen gefällt. Indessen gerinnen Albuminlsgg. durch Zus. der verschiedensten Gerinnungsmittel. Der Vf. hat gefunden, dafs WEBERs Ndd. durch die Gerinnung des Albumins durch die frei werdende Farbsäure hervorgebracht werden. Die freie Farbsäure von Tartrazin, freie Pikrinsäure etc. fällen wss. Albumin ebenfalls; ihre Farbsalze erfordern zum Entstehen des Nd. den Zusatz einer S. Aber es können mit Farbsalzen saurer u. basischer Farbstoffe schön gefärbte Ndd. entstehen, wenn das Albumin in irgend einer Weise koaguliert wird. So entstehen gefärbte Ndd. aus wss. Albumin nach Zusatz von Farbsalzen durch Sublimat, Bleizucker, Amylalkohol etc. Das Koagulum ist gefärbt und um so echter, je dichter der Nd. ist. — Die kräftigste Stütze für das Vorhandensein von Amid in der Wolle bildet der Diazotierungsprozefs derselben nach RICHARD. Die mit salpetriger S. behandelte Wolle gibt mit gewissen Phenolen Färbungen, die als Azofarben aufgefafst werden. Diese Färbungen entstehen aber nach dem Vf. durch Einw. kleiner Mengen salpetriger S. auf die Phenole. Nur die leichter sich oxydierenden mehrwertigen u. höheren Phenole geben die Rk., Phenol selbst gibt sie nicht. Die Färbungen gehören in die Reihe der Nitrosophenole. — BENTZ und FARRELL (Journ. Soc. Chem. Ind. **1897**. 406) haben geglaubt, dafs der durch Kochen der angeblich diazotierten Wolle konstatierte N-Verlust von der Zers. der Diazoverb. herrühre; sie übersahen dabei, dafs Wolle Stickstoff, als

Ammoniak, schon beim Kochen mit W. verliert. Alle Verss., die Konstitution der Wolle näher zu bestimmen, sind also erfolglos geblieben.

Bei der Baumwolle kann man die Existenz von HO-Gruppen kaum in Zweifel ziehen, aber an dem sauren, basischen oder alkoholartigen Charakter derselben läfst sich zweifeln. Der letztere wird durch die Existenz der Acetyl- u. Nitrozellulosen befürwortet. Der Vf. ist jedoch der Ansicht, dafs diese Verbb. Additionsprodd. des entwässerten Moleküls sind und den Charakter von Absorptionsverbb. zeigen. Die Nitrozellulosen verschiedener Darst. z. B. bilden eine kontinuierliche Reihe von immer stickstoffreicheren Verbb., je nach der Dichte der Schwefelsäure, der Menge der Salpetersäure und der Dauer der Einw. Auch zeigen alle Eigenschaften der Nitrozellulosen stetige Übergänge. — Man hat also auch für die Baumwolle keine Gewifsheit über das Vorhandensein wohlcharakterisierter Gruppen.

Eine Vermehrung der Kenntnisse auf dem Gebiete der Textil- und Farbenchemie ist nach dem Verf. von dem Fortschritt der Kolloidalchemie zu erwarten. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 233—39. 15/6. [29/4.] Athen. Univ.) PRAGER.

Hermann Zell, *Neue Methode der quantitativen Bestimmung von Seidechargen.* (Vgl. A. MÜLLER, S. 74.) Etwa 1—2 g der zu untersuchenden Seide behandelt man nacheinander mit: 1. W. von 80—100° 5 Minuten lang, 2. $1^1/_2$%iger Flufssäure bei 50—60°, während 15—20 Minuten in einem Kupfergefäfs. Hierauf windet oder preſst man (zwischen Filtrierpapier) möglichst gut aus, um dann 3. eine viertelstündige Behandlung mit 5%iger Salzsäure bei 50—60° folgen zu lassen. Man spült nun gut mit W. u. geht alsdann 4. während einer Stunde auf kochende 2,5—3%ige Seifenlsg., um etwa vorhandenes Sericin, das von Souple oder Ecru herrühren könnte, zu entfernen. Dann beseitigt man die Seife durch viertelstündige Behandlung mit h. Sodalsg. von 1° Bé., spült gut mit h. dest. W., trocknet u. wägt. Die Seide stellt nun reines Fibroin dar.

Die Methode ist für gerbsäurehaltige Seide nicht anwendbar. Für diese ist man nach wie vor auf die N-Best. angewiesen; die damit verbundenen Operationen werden aber wesentlich erleichtert, wenn man die Faser vorher mit Flufssäure entlastet.

Die Behandlung mit Flufssäure kann auch angewandt werden zur Feststellung, ob eine vorliegende Seidenprobe écru, mi-cuit oder cuit darstellt, bezw. es läfst sich das Verhältnis des Sericins zur Rohseide oder zum Fibroin bestimmen. Zu dem Zweck wird das angegebene Verf. dahin abgeändert, dafs man nach der Salzsäurebehandlung die Seide gut in dest. W. spült, bei 105° trocknet und wägt. Hierauf wird wie sonst mit Seife und Soda behandelt, gespült, getrocknet und abermals gewogen. Die Differenz ist das Gewicht des Sericins. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 239—41. 15/6. [Mai.] Zürich. Seidenfärberei von J. BAUMANN und Dr. A. MÜLLER.) PRAGER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 143216 vom 4/10. 1902. [6/7. 1903].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kaliumoxyd.* Kaliumoxyd wird durch Luft bei gewöhnlicher Temperatur und, im Gegensatz zum Natriumoxyd, durch oxydierende Mittel, z. B. Sal-

peter, schon bei einer so niedrigen Temperatur in Kaliumsuperoxyd übergeführt, bei welcher der Salpeter noch keinen freien Sauerstoff entbindet. — Erhitzt man aber Kaliumnitrat u. Kalium in den der nachstehenden Gleichung entsprechenden stöchiometrischen Mengenverhältnissen $KNO_3 + 5K = 3K_2O + N$ unter möglichst vollkommenem Ausschluſs von Luft, so gelingt es, Kaliumoxyd darzustellen. Nur empfiehlt es sich, zur Darstellung von superoxydfreiem Kaliumoxyd einen kleinen Überschuſs von Metall anzuwenden, da sich das Arbeiten unter völligem Luftabschluſs technisch nur schwer ausführen läſst. — An Stelle von Kaliumnitrat läſst sich mit gleichem Erfolg Kaliumnitrit, welches bisher für die Darst. von Oxyden des Kaliums nicht benutzt worden ist, anwenden. Die Verwendung desselben zeigt auch hier gegenüber derjenigen des Nitrats die in dem Patent für das entspr. Natriumsalz (S. 77) angegebenen Vorzüge. Die Menge des zu verwendenden Nitrits ergibt sich aus der nachstehenden Gleichung: $KNO_2 + 3K = 2K_2O + N$. Unter Anwendung des obigen Verfahrens gelingt es nunmehr auch, Gemische von Kaliumoxyd und Natriumoxyd herzustellen, indem man entweder Kaliummetall mit der erforderlichen Menge Natriumnitrat, bezw. -nitrit oder umgekehrt Natriummetall mit der stöchiometrischen Menge Kaliumnitrat, bezw. -nitrit unter Luftabschluſs erhitzt.

Kl. 12m. Nr. 143106 vom 7/3. 1902. [6/7. 1903].

G. Paul Drossbach, Freiberg i. S., *Verfahren zur Trennung des Cers von seinen Begleitern.* Wird eine Chloridlsg. der Elemente der Cergruppe mit dem Gemenge der Carbonate versetzt, so tritt anfangs keine Rk. ein. In der Wärme oxydiert jedoch schon der Sauerstoff der Luft das Cer zu Dioxydsalz, und eine äquivalente Menge der stärkeren Basen geht in Lsg. Weit schneller geht die Rk. vor sich, wenn man kräftige Oxydationsmittel, z. B. Chlor, Brom, Permanganate anwendet. Ist das zugesetzte Carbonat eben ausreichend, alles Cer auszufälleu, so tritt eine vollständige Abscheidung des gesamten Cers ein, frei von seinen Begleitern. Statt das fertige Carbonat zuzusetzen, kann dieses auch in der Chloridlsg. durch Sodazusatz gebildet werden, falls das Alkali für die spätere Verwendung des Didyms nicht schädlich ist. Der Prozeſs selbst läſst sich durch eine chemische Formel nicht ausdrücken, da je nach den Temperaturverhältnissen u. je nach dem Oxydationsmittel das Cer als Dioxyd, als kondensiertes Oxyd im Sinne der Arbeiten WYROUBOFFs oder als basisches Salz ausfällt. Die zur quantitativen Abscheidung erforderliche Carbonat-, bezw. Sodamenge muſs daher in jedem Falle durch den Vers. bestimmt werden. Am besten gibt den Verlauf die nachstehende Gleichung wieder: $Ce_2Cl_6 + R_2(CO_3)_3 + O = 2CeO_2 + R_2Cl_6 + 3CO_2$.

Kl. 12m. Nr. 143251 vom 3/6. 1902. [6/7. 1903].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Aufschlieſsung des Chromeisensteins zwecks Gewinnung von Chromverbindungen.* Bisher wurde der Chromeisenstein durch langes und heftiges Glühen mit Soda und Kalk oder Salpeter aufgeschlossen; diese bis jetzt in der Technik übliche Methode ist jedoch sehr kostspielig u. zeitraubend. Es wurde nun gefunden, daſs man den Chromeisenstein auf sehr einfache Weise aufschlieſsen kann, wenn man ihn in h., saurer Lsg. mit solchen Oxydationsmitteln behandelt, welche, wie Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Permanganat, Chromsäure etc., bei der Lösungstemperatur des Chromeisensteins noch beständig sind. Demgegenüber sind für die zu analytischen Zwecken bekannte Aufschlieſsung von Chromerz durch Chlorsäure oder Kaliumchlorat in Salpetersäure in der Patentschrift gewisse Nachteile angeführt. Anstatt das Oxydationsmittel in der zur Lsg. erforderlichen Menge zuzusetzen, kann man es auch in geringer Menge zusetzen und durch Elektrolyse immer wieder regene-

rieren. Ferner kann man zwecks Trennung des Eisens vom Chrom das Eisen in wasserfreies, unl. Ferrisulfat überführen u. das Chromsulfat in Gestalt der Chromschwefelsäure in Lsg. bringen.

Kl. 12m. Nr. 143320 vom 8/2. 1901. [8/7. 1903].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M., *Verfahren zur Darstellung von Chromaten und Alkali.* Das Verf. zur Darst. von *Chromaten* u. Alkali besteht darin, dafs man Lsgg. der Salze der Alkalien unter Verwendung von Chrom oder Chromlegierungen als Anode u. den bekannten Mitteln zur Vermeidung einer Vermischung der Kathoden- u. Anodenfl. der Elektrolyse unterwirft. Gleichzeitig gibt man dem Elektrolyten einen Zusatz von Hydroxyden oder Carbonaten, welcher bestimmt ist, sowohl das Metall, welches mit dem Chrom die Legierung bildet, auszufällen, als auch die Chromsäure, sowie die freie S., welche neben der Chromsäure entsteht, zu neutralisieren. Das wesentliche des Verf. besteht in der gleichzeitigen und kombinierten Elektrolyse von Chromverbb. und Alkalisalzen unter gleichzeitiger Gewinnung von wertvollem Alkali und Chromsäure.

Kl. 12n. Nr. 143107 vom 20/6. 1902. [6/7. 1903].

Gustave Gin, Paris, *Verfahren zur Reinigung von ferrosulfathaltigen Kupfersulfatlaugen.* Die Reinigung von ferrosulfathaltigen Kupfersulfatlaugen, wie sich solche z. B. bei der Verarbeitung von Kupfererzen nach der Entfernung des Ferrisulfats ergeben, erfolgt dadurch, dafs die gesättigte Lauge in einem Kupferkessel auf etwa 180° erhitzt und dann unter möglichster Innehaltung dieser Temperatur das ausgeschiedene *Ferrosulfat* von dem in Lsg. befindlichen *Kupfersulfat* durch Filtervorrichtungen getrennt wird.

Kl. 12p. Nr. 142700 vom 26/1. 1902. [8/7. 1903].

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, bezw. dessen Derivaten und Homologen.* Zur Darst. von *Indoxyl*, bezw. dessen Derivaten und Homologen aus solchen organ. Verbb. der aromatischen Reihe, welche die Gruppe R—N—CH_2—CO— (worin R bedeutet Phenyl und dessen Homologe) ein oder mehrere Male im Mol. enthalten, wird an Stelle der bisher verwendeten Kondensationsmittel Bariumoxyd benutzt. Bariumoxyd ergibt z. B. mit Phenylglycinkali eine höhere Ausbeute, als mit Alkalihydroxyden oder Gemischen von solchen u. gebranntem Kalk erzielt werden kann. Das Bariumoxyd wirkt nicht wie die anderen Kondensationsmittel im Schmelzfluſs, es genügt vielmehr, Bariumoxyd mit der zu kondensierenden Substanz zu mischen und dann auf die Reaktionstemperatur zu erhitzen. Es ergibt sich anstatt der bisherigen rotbraunen Indoxylschmelze eine zusammengesinterte, rotbraune M., aus welcher in derselben Weise wie bei der erstarrten Schmelze der früheren Verff. das Indoxyl gewonnen wird. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Verwendung von *Phenylglycinkalium*, *phenylglycin-o-carbonsaurem Kalium*, *α-Phenylhydantoin*, *Phenylglycinylphenylglycinalkali* und *Tolylglycinkalium.*

Kl. 12q. Nr. 143197 vom 2/8. 1902. [3/7. 1903].

P. Knudsen, Bremen, *Verfahren zur Darstellung von Aminbasen der fetten und aromatischen Reihe durch elektrolytische Reduktion.* Zur Darst. von Aminen kann man die Kondensationsprodd. fetter oder aromatischer Aldehyde mit Ammoniak oder Aminen unter Kühlung in Schwefelsäure lösen und elektrolytisch reduzieren, ohne dafs eine Spaltung der verwendeten Kondensationsprodd. erfolgt. Zweckmäfsig wird unter Anwendung eines Tondiaphragmas die Hydrierung im Aufsenraum der Zelle und unter Kühlung des Kathoden- und des Anodenraums vorgenommen. Als Kathodenmaterial eignet sich jedes in stark saurer Lsg. verwendbare

Metall, also z. B. Blei, Kupfer, Nickel oder Quecksilber; als sehr geeignet haben sich in vielen Fällen oberflächlich oxydierte Bleikathoden erwiesen, wie solche zuerst von J. TAFEL verwendet worden sind (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2212). Im allgemeinen geben niedrige Stromdichten die besten Strom- und Substanzausbeuten. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Äthylamin* (aus *Äthylidenimin*, $C_6H_{15}N_3$), *Methylamin* (aus *Hexamethylentetramin*), *Methyläthylamin* (aus *Trioxymethylen*), *Diäthylamin* (aus der Anhydrobase aus Aldehyd u. Äthylamin), *Benzylamin* (aus *Hydrobenzamid*), *Methylbenzylamin* (aus der Anhydrobase aus Benzaldehyd und Methylamin), *Methylanilin* (aus *Anhydroformaldehydanilin*) u. *Benzylanilin* (aus *Benzylidenanilin*).

Kl. 22e. Nr. 143141 vom 4/7. 1901. [8/7. 1903].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigodisulfosäure und Indigo.* Zur Überführung der gemäfs Patent 138 188 (vergl. C. **1903**. I. 371) darstellbaren Sulfoanthranilsäure ($NH_2 : CO_2H : SO_3H = 1 : 2 : 5$) in ein Gemisch von Indigodisulfosäure u. Indigo, bezw. in Indigodisulfosäure oder Indigo wird aus genannter Sulfoanthranilsäure durch Einw. von Chloressigsäure oder Blausäure u. Formaldehyd und darauffolgende Verseifung des entstandenen Nitrils die *Phenylglycinsulfocarbonsäure* dargestellt und diese mit Alkalien vorteilhaft unter Luftabschlufs bei Temperaturen von 300—340° verschmolzen. Bei 250° entsteht ausschliefslich eine *Indigodisulfosäure* (identisch mit der gemäfs Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1861 dargestellten), gegen 300° entsteht neben der Sulfosäure *Indigo*, über 300 bis gegen 340° fast ausschliefslich Indigo, wenn man die Leukoverbb. in der üblichen Weise verarbeitet. Die Phenylglycinsulfocarbonsäure ist in W. weniger l. als die Sulfoanthranilsäure, die wss. Lsg. zeigt eine grünstichig blaue Fluoreszenz, die Alkalisalze sind in W. ll.

Kl. 23a. Nr. 142859 vom 24/9. 1901. [3/7. 1903].

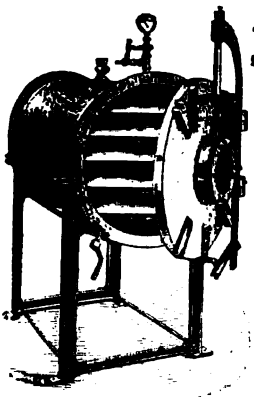
Schimmel & Co., Miltitz b. Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von künstlichem Ylang-Ylangöl.* Durch Vermischen der bisher im Ylang-Ylangöl nachgewiesenen Verbb. gelingt es nicht, ein Prod. herzustellen, welches den Geruch des natürlichen Ylang-Ylangöls besitzt. In diesem Öle sind nämlich noch andere Stoffe als Cadinen, Geraniol, Linalool, p-Kresolmethyläther, Eugenol und Benzoesäuremethylester vorhanden, als wesentlich werden noch die folgenden Substanzen angeführt: *Anthranilsäuremethylester*, *Benzylalkohol*, *Benzylacetat*, *Benzoesäurebenzylester*, *Benzoesäuremethylester*, *Isoeugenol*, *Isoeugenolmethyläther*, *Eugenolmethyläther*, *Kreosol* [3-Methyläther des Homobrenzkatechins, $C_6H_3(CH_3)^1(OCH_3)^3(OH)^4$] und *Salicylsäuremethylester*. Als Beispiel für ein künstliches Ylang-Ylangöl ist ein Gemisch angegeben von: 250 Gew.-Tln. Linalool, 130 Gew.-Tln. Geraniol, 50 Gew.-Tln. Cadinen, 2 Gew.-Tln. Eugenol, 10 Gew.-Tln. p-Kresolmethyläther, 60 Gew.-Tln. Benzoesäuremethylester, 150 Gew.-Tln. Benzylalkohol, 100 Gew.-Tln. Bezylacetat, 67 Gew.-Tln. Benzoesäurebenzylester, 20 Gew.-Tln.Isoeugenol, 1 Gew.-Tl. Kreosol, 40 Gew.-Tln. Isoeugenolmethyläther, 100 Gew.-Tln. Eugenolmethyläther, 20 Gew.-Tln. Salicylsäuremethylester, 0,5 Gew.-Tle. Anthranilsäuremethylester.

Kl. 78d. Nr. 142989 vom 20/4. 1902. [6/7. 1903].

Richard Escales, München, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtmassen.* Die Lichtwirkung von Leuchtmassen wird erhöht, wenn man an Stelle des bisher verwendeten Magnesiums, bezw. Aluminiums die seltenen Metalle Yttrium, Cer, Lanthan, Didym, Thor, Zirkon und Titan, bezw. deren Legierungen mit Aluminium, bezw. Magnesium oder die Carbide und Phosphide der erwähnten Elemente verwendet.

Schlufs der Redaktion: den 6. Juli 1903.

E. A. Lentz, Berlin N. 24. Gr. Hamburgerstr. 2.
Fabrik für Einrichtung chemischer Laboratorien und Fabriken.



Vakuum-Trockenschränke in den verschiedensten Ausführungen mit Entlüftung d. Heizplatt. nach eigenem, patentirt. Verfahren.

Vakuum-Verdampf-Apparate mit flach. Boden, zugleich Trock.-Apparate.

☞ Sämmtliche Apparate und Maschinen für die chemische Industrie.

R FRIEDLAENDER & Sohn, BERLIN, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark.

J. Plateau,

Statique expérimentale et théorique des Liquides

soumis aux seules forces moléculaires.

2 volumes.

450 et 494 pgs.), gr. in -8, avec figures. 1873.

Ermässigter Preis 8 M. (statt 15 frcs.).

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 Seiten gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich und 21 Textfiguren. 1898.

Preis 10 Mark.

Der Verfasser bietet in diesem Werke eine historische Darstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen, und giebt dann eine eingehende Beschreibung von Berthelot's calorimetrischer Bombe und deren Anwendung. Den Schluß macht eine ausführliche Darlegung der bis jetzt zur Anwendung gebrachten Systeme des Eiscalorimeters.

Recensionen siehe: Zeitschr. f. phys. Chemie u. f. angew. Chemie, Nature, Biedermann's Jahrbuch etc.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

43 und 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele) und 6 Facsimileblättern. 1893.

Preis 24 Mark.

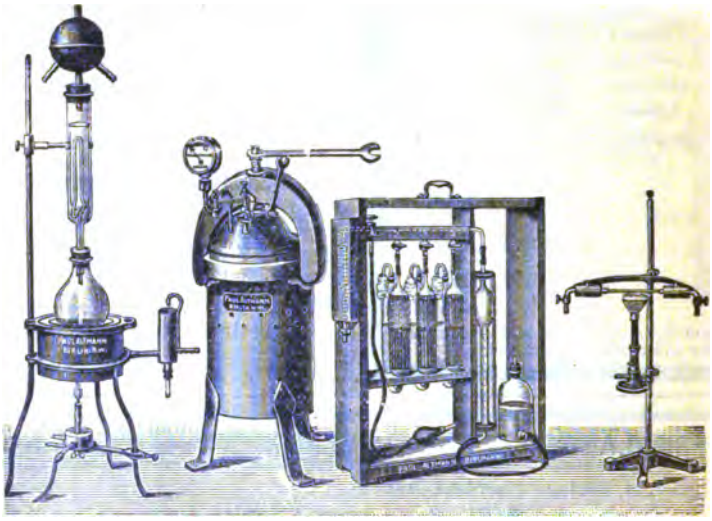
Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichniss der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Dr. Sauer und **Dr. Göckel,**
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Messinstrumente** für Maass- und Gasanalyse, specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preislist. u. Angaben.

Grosse chemische Fabrik in Ungarn an der Bahn gelegen, Rohmaterial in der Nähe zu haben, mit **Industrie-Geleise** und **Kraftbetrieb,** für Errichtung einer **chem. Industrie** im grossen Style besonders geeignet, äusserst preiswert **zu verkaufen.** Gef. Anfr. sub: „**Chemische Fabrik 6195**“ an die Annoncen-Expedition **Josef Schwarz, Budapest,** Marokkanergasse.

Säcke jeder Art kauft und verkauft **S. Glücksohn, Berlin N. 20.**

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig

Nr. 5. S. 273—320.

Chemisches Central-Blatt.

1903. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Vèzes (M.), Anwendung der Phasenregel beim Studium der Destillation von Knospen 273.

Beckmann (E.), Best. von Molekulargrößen 273.

Berthelot, Galvanische Ketten mit einer oder zwei Fll. 274.

Fischer (F.), Ventilwirkung und Zerstäubung von Kupferanoden 274.

Jonas (L.), Thallium-Akkumulator 274.

Elbs (K.) u. Stehr (E.), Störungen bei der Verwendung von Bleianoden in Sodalsg. 275.

Brochet (A.) u. Ranson (G.), Elektrolyse der Alkalisulfide. Elektrolyse der Sulfide der alkal. Erden. Elektrolyse von Bariumsulfid mit Diaphragma 275.

Charpentier (A.), Elektrolytischer Transport gewisser Ionen in Gelatine 275.

Kohlrausch (F.), Gesättigte wässrige Lagg. schwerlöslicher Salze 275.

Meslin (G.), Freiwilliger Dichroismus gemischter Fll. 276.

Bouty (E.), Dielektrische Kohäsion von Gasen in Beziehung zur Temperatur 276.

Clamician (G.) u. Silber (P.), Chemische Lichtwirkungen 276.

Exner (S.), Die durch Radiumstrahlen in den tierischen Geweben erzeugte Phosphoreszenz 276.

Urbasch (O.), Rotationsphänomen 276.

Guillaume (Ch. Éd.), Theorie der Nickelstahle 276.

Zelinsky (N.), Chemische Rolle der Katalysatoren 277.

Fischer (H.), Enzymwirkung und Gärung 277.

Henri (V.) u. Lalou (S.), Einw. von Emulsin auf Salicin und Amygdalin 278.

Anorganische Chemie.

Claude (G.), Vorlaufende Verflüssigung des Sauerstoffs der Luft 278.

Guilleminot (H.), Darst. von Ozon durch Spiralen mit hoher Spannung und Wechselzahl 278.

Villiers (A.), Esterifizierung der Schwefelsäure 278.

Pélabon (H.), Schmelzbarkeit der Mischungen von Antimonsulfid und Silbersulfid 279.

Eder (J. M.), Flammen- und Funkenspektrum des Magnesiums 279.

Doeltz (O.) u. Graumann (A.), Flüchtigkeit des Zinkoxyds 279.

Pellat u. Leduc, Best. des elektrolytischen Äquivalentes von Silber 279.
Hanriot, Das sogen. kolloidale Silber 280.

Organische Chemie.

Carré (P.), Einw. des Phosphortrichlorids auf Glycerin 280.
Leonardi (G.) u. de Franchis (M.), Methyl- und Äthylacetoläther und einige ihrer Derivate 281.
Leteur (F.), Einw. von Schwefelwasserstoff auf Methyläthylketon (Butanon) 281.
Henriet (H.), Atmosphärische Ameisensäure 282.
Blaise (E. E.), Synthese der 2,2-Dimethylglutarsäure 282.
Harries (C.), Acetyltrimethylens 282.
Ullmann (F.) u. Uzbachian (J. B.), Anwendung von Permanganaten als Oxydationsmittel 283.
Oechsner de Coninck, Phenylglykolsäure 284.
Hoogewerff (S.) u. van Dorp (W. A.), Verbb. ungesättigter Ketone mit Säuren 284.
Auwers (K.) u. Keil (G.), Cyklische Ketone aus Chloroform und Phenolen 285.
Bouveault (L.) u. Blanc (G.), Zwei neue, mit dem Kampfolen und Kampfen isomere Kohlenwasserstoffe 287.
Markownikoff (W.), Oxydation des Menthons, Pulegons und β-Methylhexanons. Aktive und racemische Brenzweinsäure und deren Anhydrite 287. — Oxydation des β-Methylcyklohexanons 289.
Markownikoff (W.) u. Stadnikow (G.), Heptanaphtylen und seine Chlorhydrine, sein Oxyd und Chloroketon. Konstitution der Heptanaphtylene 289.
Auwers (K.), Diphenylmethanderivate aus Pseudophenolen und verwandte Verbb. 290.
Marquis (R.), Einige Derivate der Aminobrenzschleimsäure und des Furfuranamin. 292.
v. Kostanecki (St.), Synthesen in der Flavon- und Chromongruppe 292.
Bülow (C.) u. Wagner (H.), 2-Phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol-]4-carbonsäure und das aus ihr entstehende α-Lakton 294.
Mouneyrat (A.), Einw. des Bromjods auf die albuminoiden Substanzen und auf die stickstoffhaltigen organischen Basen 296.
Skraup (Z. H.), Pasteursche Umlagerung 297.

Physiologische Chemie.

Brachin (A.), Reservekohlehydrate der Muskatnufs und der Macis 298.
Charabot (E.) u. Laloue (G.), Verteilung einiger organischer Substanzen im Geranium 298.
Weis (F.), Proteolytische Enzyme in keimender Gerste (Malz) 298.
Nabokich (A. J.), Einfluss der Sterilisation der Samen auf die Atmung 299.
Bokorny (Th.), Können einzelne physiologisch wichtige Aschenbestandteile des Organismus durch andere chemisch ähnliche Elemente ersetzt werden? 300.
Perraud (J.), Die zur Vernichtung des Rebenwicklers dienende „Clochage" 300.
Issatchenko (B.), Versuche mit Bakterienlicht 300.
Ruechel u. Spitta, Blutgerinnung und Leukocyten 301.
Pratt (J. H.), Gerinnbarkeit des Bluts und die Blutplättchen 301.
Hewlett (A. W.), Einw. des Peptonblutes auf Hämolyse und Baktericidie 301.
Hénocque (M.), Höheneinfluss auf die Dauer der Reduktion des Oryhämoglobins beim Menschen 301.
v. Fürth (O.), Suprarenin (Adrenalin) 301.
Abel (J. J.), Epinephrin 303.
Cadéac u. Maignon, B. von Traubenzucker durch die tierischen Gewebe 303.
Viguier (C.), Einw. von Kohlensäure auf die Eier der Echinodermen 303.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Parenti (C.), Brotgärung 304.
Budinoff (L.), Mikroorganismen der Schwarzbrotgärung 304.
Guillon (J. M.), Die dunkle Färbung, welche die mit Schwefel versetzten Kupferbrühen annehmen, wenn sie nicht sogleich nach ihrer Herstellung benutzt werden 304.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Wittmann (K.), Verunreinigung von Brunnenwässern 304.
Breton (J. L.), Ersatz der Bleiweifsanstriche durch Zinkweifsanstriche 305.
Rubner, Der Wert der Milch als Nahrungsmittel und die Gewinnung gesunder Milch 305.
Knoch (C.), Magermilchverwertung 305.
Beythien (A.) und Hinterskirch (W.), Neuere Fleischkonservierungsmittel 306.
Bimbi (F.), Künstlicher Pfeffer in Körnern 306.

Pharmazeutische Chemie.

Adrian, Konservierende Einw. des Alkohols auf Chloroform 306.
Wilbert (M. I.), Handelsaloe 306.
Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 306.
Altan (A.), Kerner-Wellersche Probe zur Prüfung des offizinellen Chininsulfats auf Nebenalkaloide 307.
Arnold (C.) u. Mentzel (C.), Unters. von Kresolseifenölen 307.
Schmatolla (O.), Trennung von Seifen, Kohlenwasserstoffen und Kresolen 307.
Léger (E.), Unters. einfacher Drogen 308.

Mineralogische und geologische Chemie.

Le Comte (O.), Die Sandrose 308.
Ford (W. E.), Chemische Zusammensetzung des Dumortierits 308.
Palache (C.) u. Fraprie (F. R.), Babingtonit von Sommerville, Mass. 308.

Weinschenk (E.), Breislakit 309.
Fels (G.), Ein Anorthitauswürfling von der Insel St. Christopher 309.
Harrington (B.J.), Canadische Amphibole 309.
Clarke (F. W.), Pseudoserpentin aus Stevens County, Washington 309.
Gürich (G.), Genese der oberschlesischen Erzlagerstätten 310.
Hoppe (F.), Blei- und Zinkerzfeld bei Lintorf am Rhein 310.
van Scherpenzeel (M. L.), Mineralreichtümer Sibiriens 310.
Solitander (A.), Goldvorkommen in Nord-Finland 310.
Winkel (H.), Naphta u. ihre Fundstellen 310.
Ward (H. A.), Andover Meteorit 311.

Analytische Chemie.

Beythien (A.), Leuchtgas als analytische Fehlerquelle 311.
Charitschkoff (C.), Anwendbarkeit der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei Gasgemischen 311.
Roloff (M.), Physikalische Analyse der Mineralwässer 312.
Mazhar (K.), Analyse des Thermalwassers von Kaplan 312.
Vitali (D.), Studium der Persulfate in analytischer Hinsicht 312.
Dufty (L.), Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl durch direkte Verbrennung in Sauerstoff 313.
Dobroserdoff (D.), Analyse der Chromsäure und ihrer Ammoniumsalze 313.
Vitali (D.), Neue Beobachtungen über das Van Deensche Reagens auf Blutflecken 313.
Long (J. H.), Best. des Harnstoffs mit Quecksilbernitrat 313.
Maillard (L.), Nachweis des Indoxyls im Harn 314.
Lauterwald (F.), Erkennung von Kuhmilchmischungen mit Kälberrahm mittels der Baudouinschen Reaktion 314.
Arnold (C.) u. Mentzel (C.), Neue Reaktionen zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch, sowie zum Nachw. von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch 314.
Wijs (J. J. A.), Unbekannte und weniger bekannte Öle 315.
v. Raumer, Unters. und Beurteilung eingekochter Beeren und Fruchtmarmeladen 315.
Ackermann (E.) und v. Spindler (O.), Extraktbest. im Biere 316.
Paessler (J.) u. Appelius (W.), Chromhautpulverfrage 317.
Harlay (V.), Analyse von Konkretionen eines subkutanen Tumors 317.
Stranb (W.), Einfache Methode des Nachweises von Phosphor in Phosphorölen für klinische Zwecke 317.

Technische Chemie.

Acheson (E. G.), Herstellung von „Siloxicon" zu Niagara Falls, U. Y. 318.
Ramsay (W.), Neue Ätzflüssigkeit für Mikrometallurgie 318.
Falkman (O.), Verhalten einiger Grundstoffe im Martinofen 318.
Bornemann (G.), Fette und Öle 318.
Kassler (F.), B. von Kohlenwasserstoffen bei der Dest. von Fettsäuren 318.
Beythien (A.), Zusammensetzung einiger Waschmittel 318.
Lutz (G.), Fettspaltung in der Seifenindustrie 318.

Patente.

Jaubert (G. F.), Darst. von Sauerstoff aus Alkalisuperoxyd 319*.
Deutsche Ammoniakwerke, G. m. b. H., Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick 319*.
Greenwood (J.), Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer leitenden Bodenplatte zirkulierendem Quecksilber 319*.
Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Darst. von Kaliummagnesiumcarbonat 319*. 320*. — Darst. von Kaliumcarbonat aus Kaliummagnesiumcarbonat 320*. — Darst. dreifach gewässerten kristallinischen Magnesiumcarbonats aus Magnesiahydrat 320*.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Darst. von 3-Chlor-4-amino-1-phenol 320*.

Namenregister.

Abel, J. J. 303.
Acheson, E. G. 318.
Ackermann, E. 316.
Adrian 306.
Altan, A. 307.
Appelius, W. 317.
Arnold, C. 307. 314.
Auwers, K. 285. 290.
Beekmann, E. 273.
Berthelot 274.
Beythien, A. 306. 311. 318.
Bimbi, F. 306.
Blaise, E. E. 282.
Blanc, G. 287.
Bokorny, Th. 300.
Bornemann, G. 318.
Bouty, E. 276.
Bouveault, L. 287.
Brachin, A. 298.
Breton, J. L. 305.
Brochet, A. 275.
Budinoff, L. 304.
Bülow, C. 294.
Cadéac 303.
Carré, P. 280.
Charabot, E. 298.
Charitschkoff, C. 311.
Charpentier, A. 275.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron 320.
Clamician, G. 276.
Clarke, F. W. 309.
Claude, G. 278.
Comte, O. le 308.
Deutsche Ammoniakwerke 319.
Dobroserdoff, D. 313.
Doeltz, O. 279.
Dorp, W. A. van 284.
Dufty, L. 313.
Eder, J. M. 279.
Elbs, K. 275.
Exner, S. 276.
Falkman, O. 318.
Fels, G. 309.
Fischer, F. 274.
Fischer, H. 277.
Ford, W. E. 308.
Franchis, M. de 281.
Fraprie, F. R. 308.
Fürth, O. v. 301.
Graumann, A. 279.
Greenwood, J. 319.
Guillaume, Ch. É. 276.
Guilleminot, H. 278.
Guillon, J. M. 304.
Gürich, G. 310.
Hanriot 280.
Harlay, V. 317.
Harries, C. 282.
Harrington, B. J. 309.
Hénocque, M. 301.

Henri, V. 278.
Henriet, H. 282.
Hewlett, A. W. 301.
Hinterskirch 306.
Hoogewerff, S. 284.
Hoppe, F. 310.
Issatchenko, B. 300.
Jaubert, G. F. 319.
Jonas, L. 274.
Kassler, F. 318.
Keil, G. 285.
Knoch, C. 305.
Kohlrausch, F. 275.
Kostanecki, St. v. 292.
Lalou, S. 278.
Laloue, G. 298.
Lauterwald, F. 314.
Leduc 279.
Léger, E. 308.
Leonardi, G. 281.
Leteur, F. 281.
Long, J. H. 313.
Lutz, G. 318.
Maignon 303.
Maillard, L. 314.
Markownikoff, W. 287. 289.
Marquis, R. 292.
Mazhar, K. 312.
Mentzel, C. 307. 314.
Meslin, G. 276.
Mouneyrat, A. 296.
Nabokich, A. J. 299.
Oechsner de Coninck 284.
Paessler, J. 317.
Palache, C. 308.
Parenti, C. 304.
Pélabon, H. 279.
Pellat 279.
Perraud, J. 300.
Pratt, J. H. 301.
Ramsay, W. 318
Ranson, G. 275.
Raumer, v. 315.
Roloff, M. 312.
Rubner 305.
Ruechel 301.
Salzbergwerk Neu Staßfurt 319. 320.
Scherpenzeel, M. L. van 310.
Schmatolla, O. 307.
Silber, P. 276.
Skraup, Z. H. 297.
Solitander, A. 310.
Spindler, O. v. 316.
Spitta 301.
Stadnikow, G. 289.
Stohr, E. 275.
Straub, W. 317.
Ullmann, F. 283.
Urbasch, O. 276.
Uzbachian, J. B. 283.
Vézes, M. 273.
Viguier, C. 303.
Villiers, A. 278.
Vitali, D. 312. 313.
Wagner, H. 294.
Ward, H. A. 311.
Weinschenk, E. 309.
Weis, F. 298.
Wijs, J. J. A. 315.
Wilbert, M. I. 306.
Winkel, H. 310.
Wittmann, K. 305.
Zelinsky, N. 277.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 20. Juli 1903.

1a. G. 17085. **Graphit**, Verfahren zur Aufbereitung von — auf nassem, kaltem Wege unter Benutzung von Wasser und Petroleum u. dgl. Reinhold Glogner, Freiburg i. Schles. 24/6. 1902.

8k. O. 4223. **Blauschwarzer Farbstoff**, Verfahren zur Herstellung eines echten — auf der Faser. K. Oehler, Offenbach a. M. 1/5. 1903.

12k. F. 16588. **Cyanwasserstoff**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Eisencyanverbindungen; Zus. z. Pat. 141024. Walther Feld, Hönningen a. Rh. 6/8. 1902.

18b. C. 10567. **Tiegelstahl**, Verfahren zur Herstellung von —. Eben Bumstead Clarke, Pittsburgh, Harold Binney, New York und Friedrich Meffert, Berlin. 27/2. 1902.

22a. D. 18841. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer — aus Acidyl-p-amidophenolen; Zus. z. Anm. D. 13136. Dahl & Comp., Barmen. 19/1. 1903.

22d. A. 9306. **Gelbe Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 8/4. 1903.

22d. F. 16642. **Blaue Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/8. 1902.

32b. H. 29857. **Vergoldung**, Verfahren zur nassen — von Glas, Porzellan u. dgl. Dr. Felix Herrmann, Winkel (Rheingau). 4/2. 1903.

32b. Sch. 19642. **Glasgegenstände**, Verfahren zur Herstellung eines metallischen, starkglänzenden Überzugs auf — u. dgl. Karl Schierack, Dresden-Löbtau. 18/12. 1902.

37b. C. 10784. **Betonkörper**, Verfahren zur Herstellung von —, wie Säulen u. dgl. Armand Considère, Paris 9/5. 1902.

53i. W. 19588. **Kleber**, Verfahren zur Gewinnung von — in unveränderter Form. Jacob Willms, Halbstadt, Südrussl. 5/9. 1902.

80b. P. 12071. **Zement**, Verfahren zur Verbesserung des aus luftgekörnter und gemahlener Hochofenschlacke oder zu Schlacke geschmolzenen Zementbestandteilen bestehenden —. Dr. Hermann Passow, Hamburg. 1/12. 1900.

Klasse: 23. Juli 1903.

12a. K. 23294. **Destillation**, Verfahren zur fraktionierten — mit Rückführung des im Dephlegmator kondensierten Produkts. Alfred Kunow, Berlin. 29/5. 1902.

12d. St. 7726. **Flüssigkeiten**, Verfahren und Vorrichtung zum Abscheiden von — aus schlammigen Massen. Metallwarenfabrik vorm. Fr. Zickerick, Wolfenbüttel. 27/8. 1902.

12p. K. 24522. **Cotarnin**, Verfahren zur Darstellung von phtalsauren Salzen des —. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 8/1. 1903.

21f. S. 17246. **Leuchtkörper**, Verfahren zur Herstellung von — für elektrisches Glühlicht; Zus. z. Pat. 137569. Eberhard Sander, Berlin. 15/5. 1901

23e. S. 15207. **Glyzerin**, Vorrichtung zur Ausführung des durch Patent 125788 geschützten Verfahrens zur Gewinnung von — und Ammoniak aus Destillationsrückständen vergorener Massen; Zus. z. Pat. 125788. Charles Gabriel Sudre und Charles Victor Thierry, Paris. 15/7. 1901.

26c. T. 8673. **Luftgas**, Verfahren zur Herstellung eines gleichmäßig zusammengesetzten — aus flüssigen Brennstoffen von verschiedenem spezifischen Gewicht. Dr. Walter Thiem und Dr. Max Töwe, Halle a. S. 16/1. 1903.

30h. K. 23966. **Sera**, Verfahren —, für den Nachweis bestimmter Blutarten herzustellen. Adalbert Kurtek, Berlin. 3/10. 1902.

30h. L. 17481. **Heilserum**, Verfahren zur Herstellung eines —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 21/11. 1902.

39b. Z. 3562. **Zelluloidartige Masse**, Verfahren zur Herstellung —. Dr. Zühl & Eisemann, Berlin. 29/4. 1902.

85b. B. 28894. **Rohwasser**, Verfahren zur Reinigung von — durch Zusatz eines pulverförmigen Materials. Friedrich Breyer, Kogel, Nied.-Österr. 23/8. 1901.

85b. D. 12657. **Wasserreinigung**, Verfahren zur — durch Fällmittel. Fa. A. L. G. Dehne, Halle a. S. 24/6. 1902.

89d. W. 18826 **Kolonialzuckerähnliche Produkte**, Verfahren zur Herstellung von — aus Rübenzucker. Dr. H. Winter, Charlottenburg. 27/2. 1902.

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. **Nr. 5.** **29. Juli.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Vèzes, *Anwendung der Phasenregel beim Studium der Destillation von Knospen.* Die Mitteilungen betreffen die Dest. der jungen Triebe von Pinus maritima zur Darst. von *Terpentinöl*, insbesondere den Einfluſs der Ggw. von gelöstem Kolophonium und von W. auf die Verdampfung. Ein Gemisch mit 75% Kolophonium hat den Kp_{760}. 184° (statt 158° beim reinen Terpentinöl). Auf Grund der bekannten Gesetze der Verdampfung von Lsgg., sowie von nicht mischbaren Fll. werden folgende Fälle theoretisch behandelt: Gemisch Terpentinöl—W.; Terpentinöl in Ggw. von Wasserdampf bestimmter Konzentration und von W. in Ggw. von Terpentinöldampf; Dest. einer Lsg. von Kolophonium in Terpentinöl mit W. Ist im letzteren Falle W. als fl. Phase zugegen, so variiert, wenn der Kp. mit Anreicherung an Kolophonium von 95° auf 100° steigt, der in 10 ccm Destillat enthaltene Anteil Terpentinöl von 6 ccm bis 0; etwas abweichend gestalten sich die Verhältnisse, wenn W. nur als Dampf von gewisser Konzentration zugegen ist. Die theoretischen Schlüsse werden durch den Vers. bestätigt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 470—78. 5/6. Bordeaux. Univ.) MITTASCH.

Ernst Beckmann, *Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröſsen.* VII. (Vgl. Z. physik. Ch. **40**. 129; C. **1902**. I. 965.) Es werden einige Verbesserungen an dem vom Vf. früher beschriebenen Siedeapp. für Heizung mit strömendem Dampf beschrieben, durch die u. a. die Gefahr der Entzündung der ausströmenden Dämpfe vermieden werden soll. Es folgt eine genaue, durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Beschreibung des App. und des Arbeitens damit. Der *Gefrierapparat* des Vfs. mit elektromagnetischer Rührung wurde verbessert. Um ihn billiger zu machen, wurde der den Eisenkern umschlieſsende Ring statt aus Platin aus Email hergestellt. Auch am Elektromagneten und dem Unterbrecher wurden mehrere Verbesserungen angebracht. Es wird auch ein durch ein Uhrwerk betriebener App. beschrieben, der sowohl als Unterbrecher für ein elektromagnetisches Rührwerk dient, als auch für sich das Rührwerk mechanisch betreiben kann. Zum Impfen benutzt der Vf. Glasperlen, deren Fadenöffnung etwas Lösungsmittel zurückhält, das in einem Kühlgefäſs leicht zum Gefrieren gebracht wird. Auch bei Stoffen, die unter Zimmertemperatur schmelzen, wird durch die Glaswand der Perle die in deren Fadenöffnung befindliche geringe Menge fester Substanz vor dem Schmelzen bewahrt. Die Perlen gestatten auch bei Anwendung des elektromagnetischen Rührers eine bequemere Impfung, als durch den Impfstift. Im Anschluſs an die Unterss. von NERNST und ABEGG (Z. physik. Ch. **15**. 681; C. **95**. I. 465) werden die Mittel besprochen, die Genauigkeit der Bestst. der Gefrierpunktserhöhung zu steigern. Für die Herst. konstanter Auſsentemperaturen empfiehlt der Vf. eine Anzahl von Kryohydraten; er beschreibt ferner App. zur Verwendung von flüssiger Luft als Kühlmittel und zur Erwärmung statt zur Abkühlung bei Verss. mit hochschm. Lösungsmitteln. Der Vf. weist Bemängelungen seiner Methoden und App.

von HAMBURGER, ZIKEL u. a. zurück u. beklagt sich darüber, dafs Verbesserungen des LANDSBERGERschen App. zur Erhitzung im strömenden Dampf von mehreren Seiten, z. B. von R. MEYER u. P. JÄGER (S. 87) beschrieben worden sind, ohne dafs sein Dampfstromapparat dabei erwähnt wird. (Z. physik. Ch. **44**. 161—96. 23/6. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Untersuchungen über galvanische Ketten mit einer oder zwei Flüssigkeiten.* Bei den ersteren Ketten tritt eine EMK. auf, wenn zwei verschiedene Metalle M u. M' in die Fl. A tauchen; mit drei verschiedenen Metallen $M\,M'\,M''$ lassen sich drei Ketten bilden, für welche die durch Verss. bestätigte Beziehung gilt, dafs $M\,A\,M'' = M\,A\,M' + M'\,A\,M''$. Dieselbe Gesetzmäfsigkeit herrscht, wenn die Fl. ein Gemisch zweier Elektrolyte enthält. Die beobachteten EMKK. werden thermochemisch gedeutet. Bei Anwendung zweier Fll. erweitert sich der Kreis der möglichen Kombinationen, doch bleibt die Beziehung prinzipiell bestehen, wie an einzelnen Beispielen gezeigt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1601 bis 1608. [29/6.*].) MITTASCH.

Franz Fischer, *Über Ventilwirkung und Zerstäubung von Kupferanoden. Vorläufige Mitteilung.* Bei Verwendung eines Kupferdrahtes als Anode in bestleitender Schwefelsäure gegen ein Kupferblech beobachtet man bei Anwendung steigender Spannungen die B. eines Überzuges an der Anode, ein Durchbrechen desselben bei höherer Spannung u. eine Verstäubung, wobei sich die Fl. mit feinem Kupferstaub erfüllt. Die Temperatur der Anode steigt dabei zuweilen auf über 100°, obwohl der Elektrolyt nur einige Grade über Zimmertemperatur erwärmt wurde. Diese und andere Beobachtungen erklärt der Vf. durch die Annahme, dafs sich zunächst eine schlecht leitende Schicht auf der Anode bildet, die von dem Elektrolyten durchtränkt wird. Infolge der Vermehrung des Widerstandes durch diese Schicht erhitzt sich der Draht, und es entweicht aus der Schicht Wasserdampf, der die Schicht abbläst. Nach Annahme des Vfs. verschiebt sich das Gleichgewicht $Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ bei höherer Temperatur zu Gunsten der Cuprosalzbildung. Die heifse Anode sendet also Cuproionen reichlich in die Lsg., die in dieser in Cupriionen und Kupferstaub zerfallen. Der Vf. hebt die Analogien mit der kathodischen Verstäubung von Blei und anderen Metallen hervor und weist darauf hin, dafs die Deckschichten auf Aluminiumanoden sich in mancher Hinsicht ähnlich verhalten, wie die Deckschichten auf Kupfer. (Z. f. Elektrochemie **9**. 507—9. 18/6. Freiburg i. Br. Physikal.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

L. Jonas, *Über den Thallium-Akkumulator.* Bei der Elektrolyse einer Lsg. von Thallohydroxyd, TlOH, scheidet sich an der Kathode Tl, an der Anode ein Oxyd ab. Um zu prüfen, ob die B. des Oxyds dem FARADAYschen Gesetz entspricht, wurde das Oxyd gewogen, das durch einen bekannten Strom abgeschieden wurde. Das Oxyd ist wasserfrei. Nach dem zu seiner Abscheidung notwendigen Strom ergibt sich für seine Zus. die Formel $17\,Tl_2O_3 \cdot TlO$. Auch die Best. des Thalliums u. des aktiven Sauerstoffs ergab eine ähnliche Formel für das anodische Prod. Übrigens fand Vf. in dem auf rein chemischem Wege dargestellten Oxyd mehr Sauerstoff, als der Formel Tl_2O_3 entspricht. Die EMK. des aus Tl | TlOH-Lsg. | Tl_2O_3 hergestellten umkehrbaren Elementes liegt je nach den Konzentrationen an TlOH und an dem daneben zugesetzten NaOH zwischen 0,56 und 0,63 Volt. Für den Einfluſs der Hydroxylionenkonzentration auf die EMK. ergaben sich angenähert die theoretischen Zahlen. Es wurde auch die Abnahme der EMK. mit fallender Temperatur bestimmt. Nach ihr müfste die Wärmetönung der im Element erfolgenden Rk. 73—103 Kilojoule betragen. (Z. f. Elektrochemie **9**. 523 bis 530. 25/6. Leipzig. LUTHER.) BODLÄNDER.

K. Elbs und **Ed. Stohr**, *Notiz über Störungen bei der Verwendung von Bleianoden in Sodalösung.* Bei der Darst. von Azo- und Hydrazokörpern und Benzidinen durch elektrolytische Reduktion aromatischer Nitroverbb. in alkal. Lsg. verwendet man vielfach als Anoden Blei in Sodalsg., während als Kathodenfl. Natriumacetatlsg. diente. Dabei ereignet es sich zuweilen, daſs der Widerstand sehr steigt, indem die Anode statt mit gut leitendem Bleisuperoxyd mit Bleichlorid bedeckt ist, oder indem sie Lösungselektrode wird und sich mit Bleicarbonat bedeckt, während Bleisuperoxyd abbröckelt. Ersteres tritt ein, wenn die Sodalsg. chlorhaltig ist, letzteres, wenn zu viel Essigsäure in die Anodenzelle eingedrungen ist, so daſs die Soda nahezu neutralisiert wird. Man wird also chlorfreie Soda in reichlicher Menge zur Herst. der Anodenfl. anwenden müssen. (Z. f. Elektrochemie **9**. 531. 25/6. Gieſsen.) BODLÄNDER.

André Brochet und **Georges Ranson**, *Elektrolyse der Alkalisulfide. Elektrolyse der Sulfide der alkalischen Erden. Elektrolyse von Bariumsulfid mit Diaphragma.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 568—78. — C. **1903**. I. 1392; II. 14.) MITTASCH.

Aug. Charpentier, *Elektrolytischer Transport gewisser Ionen in Gelatine.* Im Anschluſs an die Mitteilungen von PERRIN (vergl. S. 175) beschreibt Vf. Beobachtungen, die er bezüglich der Diffusion von Elektrolyten in Gelatine unter der Einw. einer EMK. gemacht hat. Bringt man einen Tropfen Elektrolytlsg. auf eine Schicht Gelatine, so wandern die positiven und negativen Ionen mit verschiedener Geschwindigkeit und in entgegengesetztem Sinne in der Richtung der Kraftlinien. Die Gröſsenordnung der Geschwindigkeit entspricht im allgemeinen den in wss. Lsg. beobachteten Wanderungsgeschwindigkeiten, doch zeigen sich in manchen Fällen durch *elektrische Osmose* bedingte Abweichungen. Bei einer verd. Chromsäurelsg. findet die Osmose in Gelatine im umgekehrten Sinne der Stromrichtung statt, während sie durch eine poröse Tonwand in der Stromrichtung erfolgt. Die Natur des Mediums hat also einen wesentlichen Einfluſs auf die Richtung der elektrischen Osmose. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1652. [29/6.*].) MITTASCH.

F. Kohlrausch, *Über gesättigte wässrige Lösungen schwerlöslicher Salze. I. Teil. Die elektrischen Leitvermögen.* Über einen Teil der Unterss. ist schon früher vom Vf. gemeinsam mit F. ROSE (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1893**. 275; C. **93**. II. 466) und mit F. DOLEZALEK (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. 1018; C. **1901**. II. 1299) berichtet worden. Die Best. der Löslichkeit erfolgte durch Messung der Leitfähigkeit des mit den Ndd. geschüttelten W., wobei sich sehr leicht die Erreichung der Sättigung feststellen lieſs. Es wurde die in einigen Fällen vorhandene Leitfähigkeit der festen Ndd. unschädlich gemacht und die Leitfähigkeit des angewandten W. berücksichtigt. Nach Abzug dieser ergab sich die Nettoleitfähigkeit der bei 18° gesättigten Lagg. multipliziert mit 10^6 in reziproken Ohm für den ccm-Würfel wie folgt:

BaF_2	SrF_2	CaF_2	MgF_2	$ZnF_2 \cdot 4H_2O$	PbF_2	AgCl	TlCl	HgCl	AgBr
1530	172	37	224	13000	431	1,25	1514	1,2	0,075

TlBr	AgJ	TlJ	HgJ_2	$AgJO_3$	$Pb(JO_3)_2$	$BaSO_4$	$SrSO_4$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
192,2	0,002	22,3	0,2	11,9	6,2	2,4—2,8	127	1885

$PbSO_4$	$BaCrO_4$	Ag_2CrO_4	$PbCrO_4$	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$
32,4	3,20	18,5	0,1	25,5	16,0	32,6	794

$Mg(OH)_2$	$PbCO_3$	BaC_2O_4	SrC_2O_4	$CaS_2O_4 \cdot H_2O$	$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$
69—94	2,0	70—95	54,0	9,6	200

$ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$	PbC_2O_4	$Ag_2C_2O_4$	
8,0	27,0	1,3	25,5.	

Inkonstante Zahlen wurden an Kupferjodür, Kupferrhodanür, entwässertem Calciumchromat, Bariumoxalat und basischem Magnesiumcarbonat erhalten. Eine Berechnung der Leitfähigkeiten der gesättigten Lsgg. auf die Löslichkeiten soll erst später gebracht werden. Bei allen Salzen wurden die Leitfähigkeiten der gesättigten Lsgg. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. (Z. physik. Ch. **44**. 197—249. 23/6.) BODLÄNDER.

Georges Meslin, *Freiwilliger Dichroismus gemischter Flüssigkeiten.* (Vergl. S. 90.) Von den untersuchten Kombinationen einer Fl. mit einem kristallinischen Stoffe zeigen einige (z. B. Amylalkohol und $KClO_3$) den Dichroismus in besonders hohem Grade. Die starke Aktivität gestattet in solchen Fällen, einen merklichen Dichroismus auch im schwachen magnetischen Felde (mit einfachem Stahlmagneten, ja selbst durch bloße magnetische Einw. des Experimentators) zu beobachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1641—43. [29/6.*].) MITTASCH.

E. Bouty, *Dielektrische Kohäsion von Gasen in Beziehung zur Temperatur.* Für Drucke oberhalb einiger mm Hg u. bei konstantem Volumen ist die „kritische Feldstärke" bei einfachen Gasen und Gasgemischen unterhalb 190° von der Temperatur unabhängig, woraus geschlossen wird, daß die dielektrische Kohäsion nur von der mittleren Entfernung der Moleküle abhängt. Bei sehr niedrigen Drucken nimmt die kritische Feldstärke mit Temperaturerhöhung zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1646—49. [29/6.*].) MITTASCH.

Giacomo Ciamician u. **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen.* Die Vff. haben in ihrer Mitteilung über chemische Lichtwirkungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1577; C. **1903**. I. 1397) übersehen, daß das von ihnen erhaltene Triphenylglykol (F. 168°) bereits von GARDENZ (C. **97**. II. 662) beschrieben wurde. Als F. der GARDENZschen Verb. wird 164° angegeben; die von letzterem erwähnte Zers. der Verb. beim Erhitzen über ihren F. konnten die Vff. nicht bestätigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1953. 20/6. [29/5.].) HÖNIGSBERGER.

Sigmund Exner, *Einige Beobachtungen über die durch Radiumstrahlen in den tierischen Geweben erzeugte Phosphoreszenz.* Tierische Gewebe jeglicher Konsistenz vom fast flüssigen bis zum festen Zustande zeigen Phosphoreszenz, wenn sie vor das mit schwarzem Papier bedeckte Glimmerfenster einer Radium enthaltenden Metallkapsel gebracht werden. Die Augenlinse erregt die hellste Lichterscheinung, die in vivo wie post mortem in den frischen Organen zu sehen ist. Ferner leuchten tierische Fll., wie Blut und Harn, stärker der Speichel. Auch die Hornsubstanz der Haare und der Nägel leuchtet, sie ist die Trägerin der Lichterscheinung, die man an den Fingerspitzen beobachtet, wenn diese sich in schwarzes Papier gehüllten Radiumpräparaten nähern. Das Phosphoreszenzlicht, das z. B. die Muskelfaser aussendet, ist zu schwach, um ein mkr. Bild zu erzeugen. Bemerkenswert ist ferner, daß die Phosphoreszenzerscheinungen in allen tierischen Substanzen nicht mit Nachleuchten derselben verbunden sind. (Centr.-Bl. f. Physiol. **17**. 177—79. 4/7. [24/6.] Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

O. Urbasch, *Rotationsphänomen.* (Vgl. URBASCH, Z. f. Elektrochemie **8**. 150. 559; C. **1902**. I. 796; II. 724; DRUDE, Z. f. Elektrochemie **8**. 229; C. **1902**. II. 1.) Vf. teilt einen Brief von NERNST mit, wonach dieser die Rotation der Fl. unter dem Einfluß des elektrischen Feldes bestätigt. Der Vf. knüpft daran die genauere Beschreibung der Bedingungen, unter denen der Vers. gut gelingt. (Z. f. Elektrochemie **9**. 511—12. 18/6. Mailand.) BODLÄNDER.

Ch. Éd. Guillaume, *Theorie der Nickelstahle.* Die auf den ersten Blick völlig

verschiedenartigen reversiblen u. irreversiblen Ni-Stahle verhalten sich bei allmählicher Abkühlung ganz analog, so daſs als einziger wesentlicher Unterschied das Vorhandensein einer thermischen Hysteresis bei den letzteren erscheint. Dies führt zur Aufstellung einer Theorie, wonach die beobachteten Erscheinungen (insbesondere die anomale Ausdehnung) bei beiden Stahlarten von gleicher Natur sind. Bezüglich der reversiblen Stahle kann man annehmen, daſs sie aus reziproken Lsgg. von Ni mit Fe bestehen, die sich hinsichtlich des Verhältnisses von α- u. γ-Eisen bei jeder Temperatur in einen bestimmten Gleichgewichtszustand zu setzen streben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1638—41. [29/6.*].) MITTASCH.

N. Zelinsky, *Einige Daten über die chemische Rolle der Katalysatoren.* I. Mitteilung. Vf. hat schon früher gefunden, daſs die Monochloride der Naphtenkohlenwasserstoffe mit Mg und Ä. allein, ebenso mit Kohlensäure nicht reagieren. Sind aber Spuren von J oder eine magnesiumorganische Verb., wie Magnesiumjodmethyl oder HJ oder Spuren von Aluminiumhalogenid zugegen, so tritt die Rk. oft stürmisch ein. Obenerwähnter Rk. liegt die vorhergehende B. einer magnesiumorganischen Verb. zu Grunde, welche dann mit dem Naphtenchlorid weiter reagiert. Jod reagiert weder mit Mg allein, noch in Bzl.- oder CS_2-Lsg., sondern nur in Ggw. von Ä. Die Rk. verläuft stürmisch unter B. farbloser Prismen vom F. ca. 50°. Die Kristalle werden von W. stürmisch zerlegt. Diese Verb. ist nach Vf. ein Derivat des *Diäthyloxoniumhydrats*, $(C_2H_5)_2{=}O(H)(OH)$. Das jodwasserstoffsaure Salz wäre $(C_2H_5)_2{=}O(H)(J)$ und obige *Verbindung* $(C_2H_5)_2{=}O{<}^{Mg}_{J}{>}O{=}(C_2H_5)_2$, was auch mit der Analyse übereinstimmt. Beim Einleiten von HJ über Mg u. Ä. bedarf es erst einiger Zeit, bis die Rk. beginnt, offenbar zur B. des Diäthyloxoniumhydrojodids. Es bilden sich hierbei Kristalle, welche dieselbe Zus. wie oben zeigen, deren Identität miteinander aber noch nicht festgestellt ist. Brom gibt unter gleichen Bedingungen die flüssige *Verbindung* $MgBr_2 \cdot 3(C_2H_5)_2O$, welche über H_2SO_4 die *Verbindung* $MgBr_2(C_2H_5)_2O$ bildet.

Die Einw. von Mg und J auf Alkohole wird zur Zeit vom Vf. quantitativ verfolgt und scheint nach der Formel $CH_3OH + MgJ = CH_3OMgJ + H$ zu verlaufen. — Die eingangs erwähnte Rk., welche zur Synthese von SS. dient, verläuft unter Einw. des Jods als Katalysator, wobei das J mit dem Mg und dem Ä. eine definierte magnesiumorganische Verb. bildet. Letztere begünstigt die Rk. zwischen dem bisher inerten Naphtenchlorid, Mg u. Ä. Die geringe Wärmemenge, welche der Katalysator bei der B. seiner exothermen Verb. liefert, ist genügend, die ganze M. in heftige Rk. zu versetzen. Vf. betont ferner, daſs die Rolle des Katalysators nicht nur darin besteht, der Rk. eine bestimmte Richtung zu geben, sondern daſs auch diese Richtung in der B. von Verbb. solchen Charakters besteht, welche der Katalysator gern selbst eingeht. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 399—404. 30/5. Moskau. Org.-analyt. Univ.-Lab.) DAUGE.

Hugo Fischer, *Über Enzymwirkung und Gärung.* Vf. wendet sich gegen die Auffassung, als ob nach der Entdeckung der Zymase die alkoh. Gärung nur noch als chemischer, nicht mehr als physiologischer Vorgang anzusehen wäre. Ein physiologischer Vorgang, der chemisch erklärt ist, hört darum nicht auf, physiologisch zu sein. Die Zymase ist wegen vieler Übereinstst. im Verhalten den aktiven Eiweiſsstoffen zuzuzählen; Vf. weiſst auf die „latente Lebensfähigkeit" im trockenen Zustande hin, die in Samen, Sporen u. a. ihr Analogon hat. Die Gärung ist aber ein physiologischer Vorgang als Wirkung eines aktiven Eiweiſsstoffes, sodann wegen der Rolle als Energiequelle im Leben der Zelle. — Die Zymaseentdeckung ist ein Beispiel für Arbeitsleistung, besonders aber, weil mit ihrer Hilfe durch unvoll-

kommene Regulierung der Enzymbildung die Tatsache erklärbar ist, daſs die Hefen auch bei Luftzutritt gären, woraus ein scheinbarer Widerspruch gegen PASTEURs Gärungstheorie hergeleitet wurde. Nach der WORTMANNschen Theorie hat die Alkoholbildung den Zweck, die Hefen im Wettbewerbe zu begünstigen. Diese Ansicht läſst sich annehmen, mit dem Vorbehalte, daſs die ursprünglich nutzlose Eigenschaft, bei Luftzutritt A. zu bilden, mit steigender Fähigkeit sich als nützlich im Kampfe ums Dasein gezeigt habe u. nun erst durch Auslese zu dem hohen Grade weiter gezüchtet worden sei. Die Zymase steht in ihrer Wirkung den bisher erkannten Enzymen (verdauenden und oxydierenden) verhältnismäſsig fern und wäre denselben als Vertreter einer besonderen Gruppe anzureihen. (Sitz.-Ber. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilk. **1903**; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 547—48. Bonn. [nach einem Autorreferat].) PROSKAUER.

Victor Henri und **S. Lalou**, *Über die Einwirkung von Emulsin auf Salicin und Amygdalin. Theorie der Emulsinwirkung.* Für die früher aufgestellte Behauptung, daſs die Wirkung des Emulsins auf intermediärer B. eines Additionsprod. aus Ferment u. Angriffsobjekt u. nachfolgendem Zerfall desselben unter Rückbildung des Enzyms beruhe, glauben die Vff. einen neuen Beweis in der kombinierten Wirkung des Fermentes auf die beiden Glucoside Amygdalin u. Salicin gefunden zu haben. Auf Grund polarimetrischer Best. ergab sich, daſs die Schnelligkeit, mit der Emulsin auf das Gemisch beider Glucoside wirkt, geringer ist als die Summe der Zeiten, in der beide Glucoside jedes für sich durch das Enzym zerlegt werden. Die Schnelligkeit der Einw. auf das Gemisch ist aber gröſser als die Zeit, die jede Hydrolyse für sich beansprucht. Die Differenz zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit beim Gemisch u. der bei den gesonderten Glucosiden wächst mit der Konzentration der Glucoside. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1693—94.) NEUBERG.

Anorganische Chemie.

Georges Claude, *Vorlaufende Verflüssigung des Sauerstoffs der Luft.* Während die Anreicherung verdampfender fl. Luft an O wohlbekannt ist, herrscht keine Übereinstimmung darüber, ob bei der Verflüssigung die Luft sich als Ganzes gleichmäſsig kondensiert, oder ein Bestandteil dem anderen vorausgeht. Der Vf. hat die aus theoretischen Gründen gewonnene Auffassung, daſs bei allmählicher Kondensation der O vorangeht, experimentell bestätigt gefunden. Ein Verflüssigungsapp., der durch fl. Luft gekühlt wurde, war mit einem Behälter mit vorgekühlter gasförmiger Luft verbunden; die gebildete Fl. wurde aufgefangen und der nicht verflüssigte Anteil zur Vermeidung der Anhäufung durch einen Hahn ins Freie gelassen. Bei drei Verss. betrug der O-Gehalt der Fl. 36, 42 und 48%; der letztere Wert entspricht nach der Verdampfungskurve völlig einer Zus. von fl. Luft, welche Dampf von 20,8% O aussendet. Kondensation und Verdampfung bilden demnach, wie zu erwarten, durchaus reziproke Erscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1659—61. [29/6.*].) MITTASCH.

H. Guilleminot, *Darstellung von Ozon durch Spiralen mit hoher Spannung und Wechselzahl.* Der Vf. beschreibt einen neuen *Ozonisator*, der für die dunkle Entladung eine verhältnismäſsig sehr groſse Fläche bietet und darum besonders günstige Ausbeute liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1653—55. [29/6.*].) MITTASCH.

A. Villiers, *Über die Esterifizierung der Schwefelsäure.* Vf. hatte 1880 einige Resultate seiner Verss. über die Esterifizierung der HCl, HBr, HJ und H_2SO_4 mitgeteilt, wobei er bei einer groſsen Anzahl von Verss. wegen der Langsamkeit, mit

der sich besonders bei der HCl die Esterifizierung und bei der H_2SO_4 die Rückbildung der S. vollzog, nur die ersten Phasen beobachten konnte. Er hat jetzt die seit 25 Jahren in geschlossenen Röhren aufbewahrten Gemische, soweit eine Entmischung nicht eingetreten war, untersucht. Er fand, daſs sich bei der Einw. von H_2SO_4 auf A. auch bei gewöhnlicher Temperatur in den Fällen, wo der A. im Verhältnis zur H_2SO_4 nicht im Überschuſs war u. zu Beginn des Vers. kein oder nur sehr wenig W. zugesetzt war, im Laufe der 25 Jahre schlieſslich die gleiche Menge Ä. gebildet hatte, wie bei 44 und 100°. Die Grenze der Ätherbildung ist also unabhängig von der Temperatur. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1452—53. [15/6.*].)

DÜSTERBEHN.

H. Pélabon, *Über die Schmelzbarkeit der Mischungen von Antimonsulfid und Silbersulfid.* Setzt man zu Antimonsulfid, Sb_2S_3, wachsende Mengen von Silbersulfid hinzu, so beobachtet man, daſs der E. des homogenen Gemisches mit der Menge des zugesetzten Ag_2S unregelmäſsig schwankt. Diese Schwankungen hat Vf. studiert. Er konstruierte eine Schmelzkurve des Gemisches, indem er das Verhältnis der M. des Ag_2S zur Gesamtm. des Gemisches, in Prozenten ausgedrückt, als Abscisse, den korrespondierenden E. als Ordinate eintrug. Diese Kurve wies zwei Maxima auf, welche die Existenz von zwei gut definierten Verbb. — $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$ und $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$ — anzeigen, und auſserdem drei nur wenig voneinander abweichende Minima, die drei eutektischen Gemischen entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1450—52. [15/6.*].)

DÜSTERBEHN.

Josef Maria Eder, *Das Flammen- und Funkenspektrum des Magnesiums.* Die Arbeit enthält die vom Vf. über den ganzen Bereich der Sichtbarkeit und im Ultraviolett gemessenen Linien des Flammen- und Funkenspektrums, zusammen mit den Messungen des Bogenspektrums durch KAYSER und RUNGE, in tabellarischer Zusammenstellung nebst heliographischer Reproduktion. An der Luft verbrennendes Mg-Band gibt ein kontinuierliches Spektrum neben einem Banden- und Linienspektrum. Auſser den bekannten MgO-Banden gehören auch gewisse feine Linienschraffierungen jedenfalls dem MgO an. Die Helligkeit der Mg-Flamme wird nicht durch das beigemengte Linienspektrum, sondern hauptsächlich durch das kontinuierliche Spektrum des Mg-Rauches bedingt, das den optischen Effekt der Banden im Grün überwiegt. Die für das Bogen- und Funkenspektrum charakteristischen Umkehrungen der Triplets treten im Flammenspektrum nicht auf, nur die Linie λ 2852 erscheint umgekehrt. Bei λ 3700 sinkt die chemische Wirkung des brennenden Mg stark und erreicht bei < 3400 ihre praktische Grenze. — Das Funkenspektrum zeigt weit stärkere umkehrbare Hauptlinien. Die im Flammenspektrum sowie im gewöhnlichen Bogenspektrum fehlende Linie 4481,34 (vgl. HARTMANN, S. 93) läſst sich nicht mit Sicherheit im Sonnenspektrum nachweisen. (Denkschr. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien **74**. [1903]. Sep. v. Vf. 10 S. u. 1 Tafel. Wien. Photoch. Lab. d. k. k. Graph. Lehr- u. Vers.-Anst.)

MITTASCH.

O. Doelter und **A. Graumann**, *Flüchtigkeit des Zinkoxyds.* In reiner Luft ist die Flüchtigkeit des Zinkoxyds gering, erheblicher dagegen in solcher, die (wenn auch nur wenig) C enthält. Beim erstmaligen Glühen in reiner Luft entweicht die wahrscheinlich vorher aus der Luft aufgenommene CO_2. Das einmal bei 1000° geglühte Oxyd verlor nach weiterem 2 Stdn. langen Glühen bei 1000° 0,06—0,09%, das viermal bei 1000° geglühte nach weiterem 2 Stdn. langen Glühen bei 1200° 0,14—0,18%. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **62**. 181.)

ETZOLD.

Pellat und **Leduc**, *Bestimmung des elektrolytischen Äquivalentes von Silber.* Der von früheren Bestst. etwas abweichende Wert, den RICHARDS, COLLINS und

HEIMROD gefunden haben, hat die Vff. zu einer neuen Prüfung unter Modifikation der Methode von POTIER und PELLAT veranlafst. Die Verss. wurden unter Einhaltung zahlreicher, im Original beschriebenen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt; die Menge des abgeschiedenen Ag betrug zwischen 8 und 12 g. Das Mittel der gut übereinstimmenden Resultate ist 1,1195 mg Ag pro Coulomb, mit einer Unsicherheit von 0,0005. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1649—51. [29/6.*].) MITTASCH.

Hanriot, *Über das sogen. kolloidale Silber.* Das unter dem Namen *Collargol* im Handel befindliche Produkt kann nach Ansicht des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 680; C. **1903**. I. 918) nicht als eine allotrope Modifikation des Ag betrachtet werden, sondern ist das Alkalisalz einer echten, zu doppelten Umsetzungen befähigten S., der *Collargolsäure*. Dieser Körper, den Vf. für ein Analogon des kolloidalen Ag von CAREY LEA gehalten hatte, ist in Wahrheit das von PAAL beschriebene, aus lysalbinsaurem Ag dargestellte Prod. — Wenn man versucht, dieses Prod. durch Fällen mittels verd. Essigsäure und Wiederauflösen des Nd. in NH_3 zu reinigen, so erhält man nach viermaligem Fällen ein Präparat von der konstant bleibenden Zus.: 93,1% Ag und 0,88% N. Man wird daher die albuminoide Substanz als integrierenden Bestandteil und nicht als Verunreinigung der Collargolsäure betrachten müssen. Wenn man annimmt, dafs der N sich im Collargol in Form von Lysalbin befindet, so entspräche der Gehalt an letzterem 6,1%. Das Ag (93,1%) kann also nicht in Form eines Suboxyds vorhanden sein, zumal da das Präparat stets noch etwas W. enthält, welches kaum vollständig zu entfernen ist, ohne dafs das Prod. unl. wird. — Um zu erfahren, ob das Ag als niedrigeres Oxyd zugegen sei, wurde 1 g des Präparates im Vakuum erhitzt, wobei es 9,8 ccm CO_2 und 8,2 ccm H lieferte. Das Verhältnis zwischen H und Ag entspricht etwa der Formel $Ag_{12}H$; die 0,06 g albuminoider Substanz, welche in 1 g Collargolsäure enthalten sind, können beim Erhitzen im Vakuum nur 1 ccm H entwickeln.

Vf. hat sodann kolloidales Ag nach dem Verf. von LEA-SCHNEIDER dargestellt und dasselbe mit der Collargolsäure verglichen. Das Prod. enthielt trotz vieler Reinigungsverss. stets etwas Fe und H_2SO_4 und Spuren von organischer Substanz, und sein Ag-Gehalt konnte, wenn es l. bleiben sollte, nicht über 89,3% gesteigert werden. Das Präparat ist schwer zu reinigen; durch eine grofse Zahl von Reagenzien wird ein Teil des Ag in unl. Form gefällt, während ein Ferrosalz in Lsg. bleibt. Es ist von Collargol verschieden und weit unbeständiger, als dieses; stark verd. Essigsäure fällt kolloidales Ag aus, welches in NH_3 u. überschüss. Essigsäure l. ist, bei längerer Berührung mit der S. aber unl. wird. (Vgl. CHASSEVANT und POSTERNAK, S. 236.) Beim Erhitzen im Vakuum entwickelt 1 g 10,1 ccm CO_2 und 8,2 ccm H. Die H-Menge entspricht auch hier annähernd dem Verhältnis $Ag_{12}H$. Die Spur organischer Substanz, welche in diesem kolloidalen Ag enthalten ist, kann an der Entw. des H nicht wesentlich beteiligt sein, andererseits ist die H-Menge dreimal so grofs, als diejenige, welche durch Einw. von W. auf das Ferrosalz entstehen könnte. Aufserdem existieren noch andere Arten von kolloidalem Ag, die ebenfalls als komplexe H-Verbb. des Ag betrachtet werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1448—49. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

P. Carré, *Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Glycerin.* Vf. hat bei der Einw. von PCl_3 auf Glycerin andere Prodd. als LUMIÈRE und PERRIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 643; C. **1901**. II. 1149), also keine glycerophosphorige S.

erhalten. Er liefs PCl_3, gel. in Ä., auf die äquimolekulare Menge wasserfreien Glycerins einwirken und erhitzte das Reaktionsprod. so lange im Vakuum in Ggw. eines Alkalis auf 100°, bis in der wss. Lsg. durch $AgNO_3$ keine HCl mehr nachweisbar war. Die weitere Unters. des Prod. ergab, dafs die Rk. im Sinne der beiden folgenden Gleichungen verlaufen war:

$$2PCl_3 + 2C_3H_5(OH)_3 = 6HCl + P_2O_6(C_3H_5)_2,$$
$$PCl_3 + C_3H_5(OH)_3 = 2HCl + P{\cdot}OH{\cdot}O_2C_3H_5Cl.$$

Der erstere, der *Glycerinphosphorigsäureester*, wird durch k. W. sofort zersetzt, und zwar zuerst unter Aufnahme von $2H_2O$ zur Verb. $P_2(OH)_2O_4(C_3H_5OH)_2$, die dann sofort unter dem Einfl. von 2 weiteren Mol. W. 1 Mol. Glycerin verliert und in den *Ester* $P_2(OH)_4O_3C_3H_5OH$ übergeht, der in Form seines Ca-Salzes isoliert werden konnte. Der zweite, der *Glycerin-α-monochlorhydrinphosphorigsäureester*, zers. sich ebenfalls mit k. W. unter Aufnahme von 1 Mol. W. zu dem *Ester* $P(OH)_2{\cdot}O{\cdot}C_3H_5(OH)Cl$, der sich ebenfalls als Ca-Salz isolieren liefs. — Das PCl_3 reagiert also mit dem Glycerin in der gleichen Weise wie mit Glykol. Bemerkenswert ist, dafs die Einw. von PCl_3 auf Glykol und Glycerin zu Estern führt, die 2 Mol. phosphoriger S. auf 1 Mol. A. enthalten, während durch direkte Einw. von phosphoriger S. auf diese AA. nie mehr als 1 Mol. S. auf 1 Mol. A. fixiert werden konnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1456—58. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Leonardi und **M. de Franchis**, *Über Methyl- und Äthylacetoläther und einige ihrer Derivate. Nitrophenylhydrazon des Äthylacetoläthers*, $(CH_3)(C_2H_5OCH_3)C : N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_4{\cdot}NO_2$. B. bei einstündiger Einw. von 1 g Äthylacetoläther auf eine Lsg. von 1,33 g p-Nitrophenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure. Aus Lg. + Bzl. gelbe Nadeln, F. 101—102°. Kann zum Nachweis von Acetoläther selbst in Verdünnung 1 : 1000 dienen, wobei zweckmäfsig alkoh. Lsgg. des p-Nitrophenylhydrazins anzuwenden sind. — *Methylacetoläther*, $CH_3COCH_2OCH_3$. Gemäfs den Angaben von KUTSCHEROFF und PERATONER haben Vff. durch Erhitzen von 40 g Allyltribromür, $CH_2BrCHBrCH_2Br$, auf 26 g Methylalkohol und 64 g KOH und Reinigen über das Ag-Salz den *Methylpropargylsäureester*, $CH : C{\cdot}CH_2OCH_3$, in wss. Lsg. dargestellt, diesen in das Hg-Salz $2C_4H_6O{\cdot}3HgCl_2{\cdot}3HgO$ verwandelt u. daraus durch Kochen mit viel überschüssiger 5%ig. HCl den *Methylacetoläther*, $C_4H_6O_2$, farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 112—114°, in allen Verhältnissen mit W. mischbar, FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. reduzierend, gewonnen. Sein *Phenylhydrazon*, $(CH_3)(CH_3OCH_2)C : N_2HC_6H_5$, gelbes Öl, Kp_{24}. gegen 186° unter Zers., unl. in W., l. in Ä. und Bzl., entsteht aus 3 g des Äthers, bei Einw. einer Lsg. von 6 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 4 g Natriumacetat in 60 ccm W. Dasselbe liefert (4 g), etwa 36 Stdn. im Einschmelzrohr im Wasserbade mit 8 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 12 g Natriumacetat in 40 g 60%ig. A. erhitzt, ein *Oxmethylmethylindol*, $C_{10}H_{11}ON$, aus W. farblose, kleine Nadeln, F. 82 bis 83°, l. in w. W., A. u. Ä., neben einem unbeständigen, diesem jedenfalls nicht isomeren, festen, gelben *Körper*. *Nitrophenylhydrazon des Methylacetoläthers*, $(CH_3OCH_2)(CH_3)C : N{\cdot}NHC_6H_4NO_2$. B. aus 1,7 g p-Nitrophenylhydrazin in möglichst wenig verd. A. und 1 g des Äthers. Aus Lg. u. Bzl. gelbe Nadeln, F. 110 bis 111°. — Bei der Einw. von Semicarbazid auf die Methyl- u. Äthylacetoläther entstand statt der erwarteten Semicarbazone das *Hydrazodicarbonamid*, $H_2N{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$, von THIELE (LIEBIGs Ann. **283**. 3). (Gaz. chim ital. **33**. I. 316—22. 31/5. [Februar.] Palermo. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

F. Leteur, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Methyläthylketon (Butanon)*. Reines Methyläthylketon wurde bei —28 bis —30° zuerst mit trocknem HCl, darauf mit trocknem H_2S gesättigt. Hierbei trat, nachdem die M. die n. Temperatur

wieder angenommen hatte, Trennung in zwei Schichten ein, von denen die untere, dunkel rotbraun gefärbte, wasserl., die obere, farblose, in W. nahezu unl. war. Letztere wurde durch Wasserdampf von einer geringen Menge einer unerträglich übel riechenden Substanz befreit u. einige Tage lang ins Vakuum gestellt. Ambrafarbene, schwach lauchartig riechende Fl., die bei —25° noch nicht erstarrt; nahezu unl. in W., l. in 95%ig. A., CS_2, Ä., Bzl., Chlf. und Eg., D. etwas gröfser als 1, zers. sich bei der Dest. unter n. Druck völlig. Analyse u. Molekulargewichtsbest. stimmten auf ein *Trimäres des Butanthions*, $(C_4H_8S)_3$. Unter 175 mm Druck destilliert zuerst eine geringe Menge einer orangeroten Fl., worauf der Kp. rasch auf 238° steigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1459—60. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. Henriet, *Über die atmosphärische Ameisensäure.* Vf. hat inzwischen die vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 101; C. **1902**. II. 504) von ihm in der Luft aufgefundene Ameisensäure bestimmt als solche charakterisiert und sie aufserdem im Regenw., hauptsächlich in dem durch Kondensation von Nebel gewonnenen W. und in den Bodengasen, aufgefunden. Es ist daher möglich, dafs die Ameisensäure der Luft tellurischen Ursprungs ist und durch Oxydation der im Boden befindlichen organischen Substanzen entsteht. Sie ist indessen weder in der Luft, noch im Regenw. oder in den Bodengasen in freier Form vorhanden, denn die Fll., welche die S. enthalten, sind stets neutral. Die Ameisensäure ist jedenfalls an eine N-haltige Base gebunden, die Vf. z. Z. studiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1465—67. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise, *Synthese der 2,2-Dimethylglutarsäure.* Eine Hydrierung der 2,2-Dimethylglutakonsäure durch Kochen mit HJ vom Kp. 127° oder durch Erhitzen mit dieser oder einer stärkeren HJ im Rohr gelang nicht, wohl aber auf dem Umwege über die 2,2-Dimethyljodglutarsäure. Die Anlagerung von HJ an die 2,2-Dimethylglutakonsäure wurde durch einstündiges Erhitzen dieser S. mit HJ (D. 1,96) auf dem Wasserbade glatt erreicht. Die *2,2-Dimethyl-3-jodglutarsäure*, $COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 168° unter Zers., swl. in k. W., fast unl. in Bzl. und PAe., zl. in Ä., zersetzt sich beim Kochen des Na-Salzes mit W. in *Dimethylbutanolid*, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$, farblose Fl. von charakteristischem Geruch, Kp. 202—203°, und *Dimethylisokrotonsäure*, $CH_3 : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, capronsäureähnlich riechende Fl., Kp_{22}. 110—111°, bildet ein aus Ä. in prismatischen Nadeln vom F. 106° kristallisierendes, in PAe. fast unl. Anilid. Die von BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1062; C. **1900**. I. 250) beschriebene Dimethylisokrotonsäure mufs daher eine andere Konstitution besitzen. Durch Einw. von Zn + H_2SO_4 auf die essigsaure Lsg. der 2,2-Dimethyl-3-jodglutarsäure entsteht in einer Ausbeute von 75% die *2,2-Dimethylglutarsäure*, F. 84°. Das Anhydrid schm. bei 38°, die Phenylamidosäure bei 144°, das Anilid bei 120°. Die synthetische S. ist also vollkommen identisch mit der durch Oxydation von Kampferderivaten gewonnenen. Der von PERKIN und A. E. SMITH (J. Chem. Soc. London **83**. 8; C. **1903**. I. 442) für die 2,2-Dimethylglutarsäure angegebene F. 90° ist also unrichtig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1463—65. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. Harries, *Zur Kenntnis des Acetyltrimethylens.* Auf die Unters. von SCHEDA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1379; C. **1903**. I. 1416), die zwar unter Leitung des Vfs. ausgeführt wurde, jedoch ohne dessen Wissen u. Willen zur Veröffentlichkeit gelangte, läfst dieser einige Richtigstellungen folgen. SCHEDA hatte übersehen, dafs die Identität der in der fraglichen Arbeit erwähnten zwei Verbb., des *Trihydromethylenfurfurans* und des *Acetyltrimethylens* bereits von WAGNER (C. **98**. II. 474) nachgewiesen worden war. Der Zweck der der obigen Arbeit zu Grunde liegenden Unters.

war also nicht, wie SCHEDA meinte, die Identifizierung und Konstitutionbest. der beiden Verbb., sondern die Entscheidung der Frage, ob das Acetyltrimethylen ebenso wie das Mesityloxyd zwei stereoisomere Oxime zu bilden befähigt ist; daraus hätten sich Folgerungen über die Ähnlichkeit von Äthylen- u. Trimethylenbindung ergeben. Der Vers. ergab nun unzweideutig, daſs unter den gleichen Bedingungen, wie beim Mesityloxyd, das Acetyltrimethylen immer nur ein Oxim beinahe quantitativ bildet. Diese Bedingungen sind von SCHEDA auch falsch wiedergegeben worden, und Vf. gedenkt, sie demnächst richtig zu stellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1795—97. 20/6. [23/5.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

F. Ullmann u. **J. Bex Uzbachian**, *Über die Anwendung von Permanganaten als Oxydationsmittel.* Die Vff. haben das sich seit einiger Zeit im Handel befindliche *Calciumpermanganat* auf seine Verwendbarkeit als Oxydationsmittel an Stelle von Kaliumpermanganat geprüft; die Verss. ergaben jedoch, daſs es trotz seiner gröſseren Wasserlöslichkeit vor diesem keine nennenswerten Vorteile bietet. Im Anschluſs daran wurden die bekannten Oxydationen von Benzolhomologen mit $KMnO_4$ allein oder unter Zusatz von $MgSO_4$, bezw. Einleiten von CO_2 einer erneuten Bearbeitung unterzogen, wobei das Augenmerk auf die Erzielung möglichst hoher Ausbeuten gerichtet wurde. Es gelang den Vff., bei Anwendung verd. Lagg. u. inniger Mischung des Ausgangsmaterials Ausbeuten von über 90% der Theorie zu erzielen. Die Verss. wurden in kupfernen Kesseln oder Blechgefäſsen ausgeführt.

Experimenteller Teil. 20 g *Toluol* wurden mit 1,5 l W. auf 95° erhitzt u. mit 69 g $KMnO_4$ versetzt; die Lsg. ist nach 8 Stdn. entfärbt; nach der üblichen Verarbeitung wurden 22 g (90%) *Benzoesäure* erhalten. Ein analoger Vers. mit m-Xylol ergab 23,5 g (95%) *Isophtalsäure*. — Die Oxydation eines Gemenges von 20 g *Mesitylen*, 2 l W. mit 158 g $KMnO_4$ währt 25—26 Stdn. und liefert 18 g *Trimesinsäure*. — 6 g *4-Chlorbensol-1,3-dicarbonsäure*, $C_8H_5O_4Cl$, entstehen beim Erhitzen von 14 g Chlorxylol mit einer Lsg. von 64 g $KMnO_4$ und 25 g $MgSO_4$ in 1,5 l W.; die S. wird sofort rein erhalten; weiſse Nadeln aus sd. W., F. 294,5°; ll. in A., wl. in Ä., unl. in Bzl. u. Chlf. [CLAUS beschreibt (J. pr. Chem. **43**. 358) eine 4-Chlorisophtalsäure vom F. oberhalb 340°]. *o-Nitrobenzoesäure* entsteht in einer Ausbeute von 90% bei der Oxydation eines Gemisches von 20 g o-Nitrotoluol und 1,5 l W. mit 43 g $KMnO_4$ bei 95°.

Die Vff. haben ferner die drei isomeren Toluidine in Form ihrer Acetylverbb. — die Formylverbb. verbrennen mit Permanganaten völlig — in sehr glatter Rk. zu den entsprechenden *Aminobenzoesäuren* aboxydiert, sowohl mit Calcium- wie mit Kaliumpermanganat bei Ggw. von $MgSO_4$ oder durch Einleiten von CO_2. Bezüglich der Details der Verss. sei auf das Original verwiesen. Auch die *Nitroacettoluide* wurden in analoger Weise und mit ähnlichem Erfolg abgebaut. — 2,4-Diacetaminoxylol (20 g) in 2 l W. geben mit 35,7 g $Ca(MnO_4)_2$ bei 95° 17 g *2,4-Diacetaminobenzoesäure*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$; farblose Nadeln vom F. 261°; ll. in h. W., wl. in Eg., sll. in A., unl. in Bzl. und Ä., liefert durch Verseifung mit konz. HCl *2,4-Diaminobenzoesäure*, $C_7H_8O_2N_2$, F. gegen 140°; leicht zers.; l. in w. Wasser. — Chlorhydrat, $C_7H_{10}O_2N_2Cl_2$, zers. sich oberhalb 200°; sll. in W. und A., unl. in Bzl. und Chlf. — *4-Acetamino-1,3-carbonsäure*, $C_{10}H_9O_5N$, entsteht rein und in vorzüglicher Ausbeute durch Oxydation von m-Acetxylid mit $Ca(MnO_4)_2$ bei 95°; F. 289,5°. — Methylester, $C_{12}H_{13}O_5N$, farblose Kristalle aus Methylalkohol; F. 126°, ll. in A., Ä. und Bzl., wl. in h. W. — *4-Aminobensol-1,3-dicarbonsäure* wurde durch Verseifen der acetylierten S. mit konz. HCl und A. erhalten. — Die Acylverbb. des m-Kresols werden durch $KMnO_4$ oder $Ca(MnO_4)_2$ völlig verbrannt; dagegen liefert m-Methoxykresol — durch Alkylierung von m-Kresol mit Dimethylsulfat leicht zu erhalten — mit $KMnO_4$ bei 95° in guter Ausbeute *m-Methoxybenzoesäure*.

Die verschiedene Wirkung von Kalium- und Calciumpermanganat zeigt sich auffallend bei der Oxydation des *Naphtalins;* während $KMnO_4$ hauptsächlich Phtalonsäure, neben geringen Mengen Phtalsäure, liefert, oxydiert $Ca(MnO_4)_2$ direkt zu Phtalsäure.

Auch in der Chinolinreihe haben die Vff. mit Erfolg gearbeitet; so haben sie *Methylformylanthranilsäure*, $C_9H_9O_3N$, in einer Ausbeute von 96% aus dem Alkylierungsprod. des Chinolins mit Dimethylsulfat durch Oxydation mit $Ca(MnO_4)_2$ bei 60° dargestellt; F. 168,5—169°; ll. in w. W., sll. in A., unl. in Lg.; geht durch Kochen mit verd. HCl in *Methylanthranilsäure* (F. 182°) über. — Analog wurde *Äthylformylanthranilsäure* aus Chinoliniumbromäthylat und $Ca(MnO_4)_2$ erhalten.

Auch die Oxydation von KCN zu KCNO nach der VOLHARDschen Methode gibt bei Anwendung verdünnterer Lsg. bessere Ausbeuten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1797—1807. 20/6. [23/5.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Oechsner de Coninck, *Beobachtungen über die Phenylglykolsäure.* Kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 817; C. **1903**. I. 1079) hat Vf. gefunden, daſs sich beim Erhitzen der Phenylglykolsäure mit konz. H_2SO_4 oder Glycerin etwas CO_2 entwickelt. Nach LAURENT entsteht bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf die erwähnte S. CO. Eine Wiederholung der Verss. hat ergeben, daſs sich stets neben etwas CO_2 CO entwickelt, und daſs die Zers. der Phenylglykolsäure gleichzeitig im Sinne der beiden folgenden Gleichungen vor sich geht:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH = C_6H_5 \cdot CHO + CO_2 + H_2,$$
$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH = C_6H_5 \cdot CHO + CO + H_2O.$$

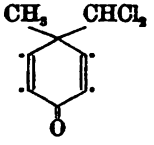
Wird die Phenylglykolsäure im Ölbade erhitzt, so schm. sie zunächst, sublimiert dann zum Teil, gerät bei 210° ins Sieden u. entwickelt bei höherer Temperatur CO und CO_2. Als Rückstand verbleibt eine weiche, durchscheinende, gelbe M., anscheinend ein Polymerisationsprod. des Benzaldehyds.

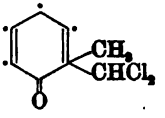
Neue Rk. der Phenylglykolsäure: Versetzt man eine wss. Lsg. dieser S. mit dem gleichen Volumen konz. H_2SO_4 und nach einigen Augenblicken mit einem zweiten, gleichgroſsen Volumen derselben S., so erscheint am Boden des Gefäſses eine schöne, violette Färbung, die unter Entw. des Geruches nach bitteren Mandeln allmählich in Braun umschlägt. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere, anfangs farblose, sich bald trübt, dann milchig u. gelblich wird. Selensäure gibt eine derartige Rk. nicht. Versetzt man eine wss. Lsg. der Phenylglykolsäure mit einigen Tropfen konz. HNO_3 und kocht das Gemisch nach einiger Zeit einige Male auf, so wird die Fl. allmählich opaleszierend und riecht dann nach bitteren Mandeln; schlieſslich treten geringe Mengen von Benzoesäure auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1469—70. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

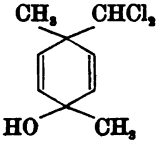
S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, *Über die Verbindungen ungesättigter Ketone mit Säuren.* In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 349; C. **1903**. I. 150) haben die Vff. eine Reihe von Additionsprodd. ungesättigter Ketone mit SS. dargestellt, und zwar wurden erhalten aus *Benzalaceton* die Verb. $C_{10}H_{10}O + 3H_3PO_4$; aus *Dibenzalaceton* die Verbb. $C_{16}H_{14}O + 2HCl$, $C_{16}H_{14}O + H_2SO_4$, $C_{16}H_{14}O + 3H_2SO_4$, $C_{16}H_{14}O + CHCl_2 \cdot CO_2H$, aus *Monoanisalaceton* die Verbb. $C_{11}H_{12}O_2 + 2H_2PO_4$, $C_{11}H_{12}O_2 + CHCl_2 \cdot CO_2H$; aus *Dianisalaceton* die Verbb. $C_{19}H_{18}O_3 + HCl$, $C_{19}H_{18}O_3 + 2HCl$, $C_{19}H_{18}O_3 + 2HBr$, $C_{19}H_{18}O_3 + H_3PO_4$, $C_{19}H_{18}O_3 + H_2SO_4$, $C_{19}H_{18}O_3 + 2H_2SO_4$, $C_{19}H_{18}O_3 + CHCl_2 \cdot CO_2H$; aus *Dicinnamylidenaceton* die Verbb. $C_{21}H_{18}O + HCl$, $C_{21}H_{18}O + 2HCl$. Die HCl-haltigen Prodd. wurden bereitet durch Überleiten von trocknem HCl über das Keton bei —15°, bis keine Gewichtszunahme mehr eintrat, die Darst. der übrigen Verbb. ge-

schah durch Auflösen des Ketons entweder in der unverd. S. oder in einer Lsg. der S. in Eg. oder Ä.; durch Auspressen zwischen Tonplatten im Exsikkator wurden die Verbb. getrocknet. Durch W. werden dieselben mehr oder weniger leicht unter Rückbildung des betreffenden Ketons zers. — Von besonderem Interesse sind von den angeführten Prodd. die Verbb. $C_{10}H_{10}O + 3H_3PO_4$, $C_{16}H_{14}O + 3H_2SO_4$ und $C_{11}H_{12}O_2 + 2H_3PO_4$, und zwar deshalb, weil in diesen Körpern das Keton eine gröfsere Anzahl von Säuremolekülen bindet, als es der Fall sein könnte, wenn, wie VORLÄNDER und MUMME (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1470; C. **1903**. I. 1348) annehmen, nur die α,β-C-Doppelbindungen mit SS. in Rk. träten; man wird also eine Mitwirkung der CO-Gruppe bei der Säureaufnahme nicht gänzlich in Abrede stellen können. Möglicherweise kann die THIELEsche Hypothese der „konjugierten Doppelbindungen" eine Erklärung der Erscheinungen liefern. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1903**. 13—17. 11/6. [30/5.*] Sep. v. Vff.) HENLE.

K. Auwers und **G. Keil**, *Über cyklische Ketone aus Chloroform und Phenolen.* (3. Mitteilung.) In früheren Abhandlungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 465. 4207; C. **1902**. I. 646; **1903**. I. 160) war festgestellt worden, dafs aus gewissen Phenolen bei Anwendung der REIMERschen Rk. chlorhaltige Ketone von den allgemeinen Formeln I. und II. entstehen. Die Vff. waren nun bemüht, einerseits das chemische Verhalten dieser Ketone näher zu studieren, andererseits die entsprechenden chlorfreien Substanzen und die diesen Körpern zu Grunde liegenden KW-stoffe darzustellen. Die zu diesem Zwecke bisher angestellten Verss. sind jedoch nach anderer Richtung verlaufen. Durch erneute Verss. wurde zunächst die schon früher festgestellte Tatsache, dafs die Ketone durch Behandlung mit Zinkstaub und Eg. in die Ausgangsphenole zurückverwandelt werden, nochmals bestätigt; die Rk. verläuft aber auch noch nach anderer Richtung, jedoch waren die entstandenen hochschm. Verbb. schwer zu reinigen, weshalb auf ihre nähere Unters. verzichtet wurde. Nachdem ferner noch Reduktionsverss. mit Na und A. Substanzen geliefert hatten, die den Charakter ungesättigter Säuren besitzen — diese Rk. soll noch eingehend studiert werden — gedachten die Vff., die Reduktion der chlorhaltigen Ketone auf einem Umwege durchzuführen; mit Hilfe der GRIGNARDschen Methode sollten, um den störenden Einfluſs der Carbonylgruppe auszuschalten, die homologen Carbinole dargestellt und diese zu den KW-stoffen reduziert werden. Die zunächst in der Reihe des p-Kresols in Angriff genommenen Verss. lieferten denn auch den erwarteten A. (Formel III.) in befriedigender Weise, derselbe erwies sich jedoch als eine

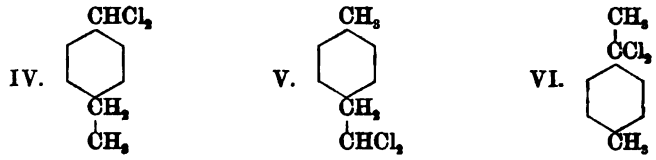
I. 

II. 

III. 

sehr unbeständige Verb. Der Körper spaltete schon nach wenigen Tagen vollständig, rascher beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 1 Mol. H_2O ab unter B. eines nach Orangenblüten riechenden Öls der Zus. $C_9H_{10}Cl_2$; der A. konnte daher wegen seiner grofsen Zers. weder esterifiziert, noch durch andere typische Rkk. charakterisiert werden; jedoch entspricht sein kryoskopisches Verhalten in benzolischer Lsg. durchaus dem erwarteten. Die Wasserabspaltung aus dem A. konnte nun in verschiedener Weise erfolgt sein. Zur Aufklärung der Konstitution des entstandenen Chlorids, dessen physikalische Eigenschaften keine bestimmten Schlüsse auf seine Konstitution gestatteten, wurde versucht, es in den entsprechenden Aldehyd zu verwandeln; dies gelang jedoch nicht, vielmehr wurde durch wiederholtes Erhitzen des sehr widerstandsfähigen Chlorids mit W. auf 170—180° ein KW-stoff $C_{18}H_{16}$

erhalten. Erfolgreicher gestaltete sich die Reduktion des Chlorids mit Na in sd. alkoh. Lsg. zum zugehörigen Stammkohlenwasserstoff, C_9H_{12}; derselbe wurde in guter Ausbeute erhalten und erwies sich nach eingehender Unters. als *p-Methyläthylbenzol*. Aus dem Auftreten dieser Verb. folgt nun, daſs bei der die B. des Chlorids, $C_9H_{10}Cl_2$, aus dem A. (III.) vermutlich begleitenden Umlagerung, die wandernde Gruppe an die Methylengruppe getreten ist. Für das Chlorid ergeben sich daher zunächst die Formeln IV. und V. Eine dritte Möglichkeit (VI.), die jedoch



weniger Wahrscheinlichkeit besitzt, ergibt sich daraus, daſs sich an der Wasserabspaltung aus dem A. (III.) das H-Atom der ·$CHCl_2$-Gruppe beteiligt. Zur Entscheidung der Konstitutionsfrage haben die Vff. den synthetischen Weg beschritten. Durch die bis jetzt vorliegenden Verss. ist festgestellt, daſs Formel VI. auszuschlieſsen ist, da die aus p-Tolylmethylketon durch Einw. von PCl_5 entstehende sehr unbeständige Verb. von dem fraglichen Chlorid verschieden ist. — Die Vff. verweisen schlieſslich noch auf das Interesse, welches die genaue Feststellung des Reaktionsverlaufes bei der Umwandlung des hydroaromatischen A. in das Chlorid und das p-Methyläthylbenzol für die Terpenchemie besitzt.

Experimenteller Teil. Zu einer äth. Lsg. von Magnesiumjodmethyl läſst man eine trockne äth. Lsg. des Dichlorketons aus p-Kresol und Chlf. unter Umschütteln eintropfen, läſst 12 Stdn. stehen und verdampft schlieſslich den Ä., nachdem man vorher noch mit Essigsäure haltigem W. durchgeschüttelt hat. Man erhält so das *1,4-Dimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol* (III.), $C_9H_{12}OCl_2$; Nädelchen aus PAe. vom F. 96°; ll. in A., Ä. und Chlf., wl. in Lg. u. PAe.; die Molekulargewichtsbestst. in Bzl. ergaben gutstimmende Werte. Das Verhalten des A. beim Aufbewahren oder bei der Behandlung mit H_2SO_4 wurden schon erwähnt. Durch Einw. von Phenylcyanat, sowie von Acidylierungsmitteln oder auch HCl allein entsteht statt der erwarteten Verb. das *Chlorid*, $C_9H_{10}Cl_2$; zu seiner Darst. in gröſseren Mengen behandelt man die Prodd. der Einw. von Mg und Jodmethyl auf das ursprüngliche Keton nach sorgfältigem Trocknen noch einmal mit den gleichen Mengen beider Agenzien; das bei der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt siedet bereits konstant bei 115,8—116,8° unter 12,5 mm Druck; Kp_{12}. 120,2 bis 120,7°; Kp. 236—238°. D^{17}_{17}. 1,1709; n_D = 1,538 04. Mol.-Refrakt. 50,46 (berechnet 51,14). Brom wirkt substituierend, das entstehende Monobromderivat schm. bei 63—64°; $KMnO_4$ greift es nur sehr langsam an; durch eintägiges Erhitzen mit W. auf 170—180° geht es über in einen *KW-stoff* $C_{18}H_{16}$, Blättchen aus PAe. vom F. 140—141°, ll. in h. Lg., Eg. und Bzl., wl. in PAe. und Methylalkohol, l. in A. und Ä. — Reduziert man das Chlorid, $C_9H_{10}Cl_2$, mit Na und absol. A., destilliert mit Wasserdampf ab und fraktioniert über K., so erhält man einen konstant bei 161,6—162,5° unter 760 mm Druck sd. KW-stoff C_9H_{12}, der sich nach Unters. als *p-Methyläthylbenzol* charakterisieren lieſs.

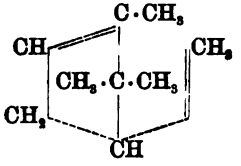
p-Methylbenzalchlorid, $C_8H_8Cl_2$, haben die Vff. — aus p-Tolylaldehyd und PCl_5 in PAe. — dargestellt, um an einer leicht zugänglichen Substanz das chemische Verhalten alkylierter Benzalchloride kennen zu lernen; Nadeln aus A. vom F. 48 bis 49°; ll. in Bzl., Chlf. und Ä., mäſsig in Lg. und A.; wl. in PAe.; wird durch W. bei höherer Temperatur leicht in den Aldehyd zurückverwandelt. — *p-Methyl-α-chlorstyrol*, C_9H_9Cl, wurde durch Erwärmen einer Mischung von p-Methylaceto-

phenon und PCl_5 erhalten; Kp_{13}. 96—97,5°; das als Reaktionsprod. erwartete Dichlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, hatte sich offenbar bei der Dest. des Rohprod. zum größten Teil zers. Bei allmählicher u. gelinderer Einw. des PCl_5 konnte nur ein Gemisch von Dichlorid und p-Methyl-*α*-chlorstyrol erhalten werden; die beiden Verbb. unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen W. scharf von dem Chlorid, $C_9H_{10}Cl_2$, indem sie glatt wieder in das Keton zurückverwandelt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1861—77. 20/6. [2/6.] Greifswald. Chem. Inst.) HÖNIGSB.

L. Bouveault u. **G. Blanc**, *Über zwei neue, mit dem Kampfolen und Kampfen isomere Kohlenwasserstoffe.* Zwecks Darst. des *Trimethyl-1,1,2-methylen-3-cyklopentans* (I.) überführt man das Dihydro-*β*-aminokampfolen (BLANC, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 107; C. **1900**. I. 347), welches durch Reduktion des Isolauronolsäurenitrils erhalten wird, zunächst in das quaternäre *Trimethyldihydro-β-kampfolenammoniumjodid*, $C_9H_{15}CH_2N(CH_3)_3J$, F. gegen 270° unter Zers., und darauf in das korrespondierende Hydroxyd, $C_9H_{15}CH_2N(CH_3)_3OH$, undeutlich kristallinische M., sll. in W., bildet ein ebenfalls in W. sll. Chlorid und Sulfat und ein in orangegelben, in W. und A. wl. Nadeln kristallisierendes Chloroplatinat. Das Hydroxyd zerfällt bei der Dest. in Trimethylamin und den gesuchten KW-stoff; gleichzeitig entsteht die tertiäre Base $C_9H_{15}CH_2N(CH_3)_2$. — *Trimethyl-1,1,2-methylen-3-cyklopentan*, terpentinartig riechende, bewegliche Fl., Kp. 138—140°, verharzt an der Luft sehr leicht, bildet in PAe.-Lsg. mit trocknem HJ-Gas im Gegensatz zu seinem Isomeren, dem Kampfolen, keine kristallinische Verb., geht bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in das *2,3,3-Trimethylcyklopentanon* (II.) von NOYES über. — *Base*, $C_9H_{15} \cdot CH_2N(CH_3)_2$, bewegliche Fl. von fischartigem Geruch, Kp. 191—192°. Chlorhydrat, Prismen aus Aceton, F. 166—167°, sll. in W. und A. Chloroplatinat, orangerote Nadeln, F. 162—163° unter Zers.

I. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3$ / CH_2———$C : CH_2$

II. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3$ / CH_2———CO

III. 

Das dem Kampfen isomere *Trimethyl-1,1,5-äthen-2-cyklopenten-4,5* (III.) entsteht in analoger Weise aus dem *α*-Kampfylamin, dem Reduktionsprod. des *α*-Kampfolensäurenitrils. Das quaternäre Ammoniumjodid, $C_9H_{13}CH_2CH_2N(CH_3)_3J$, kristallisiert in Prismen vom F. 285° unter Zers., wl. in W., sll. in A.; das Chlorid kristallisiert nicht, das Chloroplatinat ist ein gelbes, in W. unl. Pulver, welches sich bei 125° schwärzt, ohne zu schmelzen. Das *Trimethyl-1,1,5-äthen-2-cyklopenten-4,5*, $C_{10}H_{16}$, ist eine bewegliche Fl. vom Geruch des Kampfens, Kp. 157—158°. Die gleichzeitig entstehende tertiäre *Base*, $C_9H_{13}CH_2CH_2N(CH_3)_2$, ist eine fischartig riechende Fl., Kp. 215°; Chlorhydrat, Blättchen aus Aceton, schm. nicht ohne Zers., Chloroplatinat, orangegelbe Nadeln, wl. in W., schm. nicht ohne Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1460—63. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Markownikoff, *Aus dem Gebiete cyklischer Verbindungen. Die Oxydation des Menthons, Pulegons und β-Methylhexanons. Aktive und racemische Brenzweinsäure und deren Anhydride.* Vf. stellte, um Vergleichsobjekte für seine Unters. des Methylpentamethylens zu erhalten, *β*-Methyladipinsäure nach MANASSE und RUPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1818) durch Oxydation von Menthon mittels Chamäleon dar. Der Prozeß verläuft nicht so glatt, wie es aus dieser Abhandlung und den Unterss. von MEHRLÄNDER über Oxydation des Menthons mit Chromsäure (LIEBIGS

Ann. **289**. 378), resp. von SEMMLER über Oxydation des Pulegons (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3513) hervorzugehen scheint. Je nach den Bedingungen entstehen 50—70% nichtflüchtiger SS., darunter 30—45% β-Methyladipinsäure und aktives Brenzweinsäureanhydrid. Von den Oxydationsprodd. können folgende als mehr oder weniger festgestellt gelten: Isobutyrylmethylvaleriansäure, β-Methyladipinsäure, β-Acetopropionsäure, β-Oxymethyladipinsäure, γ-Oxymethyladipinsäure (?), Brenzweinsäure, Methylisopropyladipinsäure (?), Isobuttersäure, Essigsäure, Propionsäure. Diejenigen Oxysäuren, welche Laktone bilden können, werden als solche erhalten.

Experimenteller Teil. 20 g Menthon werden mittels 4%ig. Chamäleonlsg., deren $KMnO_4$-Gehalt ergänzt wurde, geschüttelt. Dauer 5 Tage, Verbrauch an $KMnO_4$ ca. 100 g. Nach dem Ansäuern, Einengen, Ausäthern u. Verdampfen des Ä. und der flüchtigen SS. wurde durch Dest. in Fraktionen getrennt. Die Fraktion 198—215° wurde aus einem h. Gemenge von 2/3 Bzl. und 1/3 PAe. mehrfach umkristallisiert. Schneller zum Ziele der Reinheit führt der Weg über den Äthylester. Die so erhaltene *β-Methyladipinsäure* ist ll. in W., A., Chlf., Aceton, Ä. u. Essigester, wl. in k. Bzl., Toluol und Xylol, swl. in Bzn. und PAe. Im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, zeigt die S. den F. 78—83°, bei 100° getrocknet, 90,5—91°. Kp_8. 205°, Kp_{20}. 230°, $[\alpha]_D = +8{,}62°$ in 17,4%ig. wss. Lsg. Der F. des Dianilids ist 198—199°. Durch Oxydation von Methylcyklohexen-2,3 mittels HNO_3 wurde dieselbe S. erhalten, jedoch gibt dieselbe zwei Dianilide: F. 197—198° uud F. 203 bis 204,5°. Letzteres ist schwerer l. in A. Die Oxydation obigen KW-stoffs mittels $KMnO_4$ gibt *inaktive β-Methyladipinsäure* vom F. 84,5—85,5°.

β-Methyladipinsäurediäthylester wurde aus 1 Tl. S., 1,8 Tln. A. und 0,25 Tln. H_2SO_4 durch 18-stündiges Kochen dargestellt. Kp_{746}. 257°, D^0_0. 1,0128, D^{20}_0. 0,9950, Ausbeute 73%. Der nebenbei gebildete saure Ester wurde aus dem Reaktionsprod. durch Soda entfernt. Der durch Ansäuern erhaltene *β-Methyladipinsäuremonoäthylester* hat den Kp. 164—166°, D^0_0. 1,0830, D^{20}_0. 1,0673. *β-Methyladipinsäuredianilid*, $C_7H_{10}O_2 \cdot 2(NHC_6H_4)$, ist ll. in h. A. Weifse Nadeln vom F. 197—198°. 1 Tl. löst sich bei 20° in 70, 11 Tle. in 99% A. Es bildet sich unter nicht näher angegebenen Umständen auch ein Dianilid vom F. 203—204°, welches schwerer l. ist. Das durch Soda bei der Reinigung entfernte *β-Methyladipinsäuremonoanilid*, $C_7H_{11}O_3 \cdot NHC_6H_5$, stellt in Methylalkohol, A., h. Bzl. und h. Toluol ll. Nadeln vom F. 100 bis 103° vor.

Aus der Fraktion bis 150°, welche bei der Dest. der Oxydationsprodd. des Methans erhalten wurde, wurde eine Verb. vom F. 67—68° isoliert. Diese Verb. ist nicht die γ-Valerolaktonessigsäure von SEMMLER (l. c.). Letztere bildet sich, wenn überhaupt, so nur in geringer Menge u. das Hauptprod. bei der Oxydation von β-Methyladipinsäure mit $KMnO_4$ ist, wie Vf. in besonderen Verss. feststellte, *γ-Valerolakton*. Jene oben erwähnte Verb. vom F. 67—68° ist *r-Brenzweinsäureanhydrid*, $C_5H_6O_3$. Ll. in A., Essigester, Bzl., Aceton. Oberhalb 50° bildet sich mit A. leicht saurer Ester. $[\alpha]_D = +3{,}8°$ bei 0,1468 g Substanz in 2,3154 g Bzl. Auch das *i-Brenzweinsäureanhydrid*, welches Vf. vor 20 Jahren in flüssigem Zustande erhalten hat, erwies sich als teilweise kristallisiert. Durch Impfen lassen sich jederzeit beide festen Anhydride erhalten. Die aus dem Anhydrid dargestellte *r-Brenzweinsäure* hat den F. 112,5—113,5°. $\alpha = +0{,}78°$ in W. bei c = 6,5, l = 200 mm. Beide aktiven Verbb. sind wohl ein Gemisch aus aktiver u. racemischer Verb., da LADENBURG höhere Werte der Drehung angibt. Das i-Brenzweinsäureanhydrid, aus i-Säure dargestellt, hat den Kp. 244—248°, Kp_{18}. 150° u. gibt beim Impfen Kristalle vom F. 32,5—34,5°, welche sich mit A. leichter esterifizieren als die aktive Verb. Fortsetzung folgt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 226—53. 12/5. [14/2.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

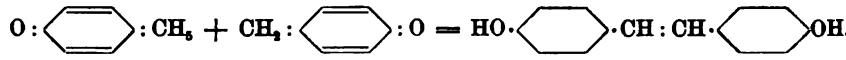
W. Markownikoff, *Die Oxydation des β-Methylcyklohexanons.* (Fortsetzung zu obigem Ref.) Im Gegensatz zu BOUVEAULT und TÉTRY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 441; C. **1901**. I. 1151) u. A. SPERANSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 10; C. **1902**. I. 1221), welche trotz der kurzen Mitteilung des Vf.s im Journ russ. phys.-chem. Ges. **32**. 305, resp. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1908; C. **1900**. II. 315 dieses Gebiet bearbeiteten und bei der Oxydation des β-Methylcyklohexanons auch nicht Spuren von α-Methyladipinsäure erhielten, hat Vf. auf diesem Wege, indem er als Oxydationsmittel 10—13 Tle. HNO_3, D. 1,4, bei 60—70° anwandte, die B. von α- u. *β-Methyladipinsäure* konstatieren können. Beide SS. bilden das Hauptprod. der Rk. und finden sich in fast gleichem Mengenverhältnis. Das Mifslingen der Verss. von BOUVEAULT und TÉTRY liegt darin, dafs dieselben die Löslichkeit der entsprechenden Dianilide falsch beurteilten. Das *α-Methyladipinsäuredianilid* ist bei 20° in 60,07 Tln. absol. A. l., die β-Verb. schwerer (siehe das vorstehende Referat). Als Nebenprod. wurde *i-Brenzweinsäure* erhalten. Die Inaktivität dieser S. rührt, wie Vf. vermutet, nur von der Dest. des Rohprod. bei hohem Druck her, denn aktives Brenzweinsäureanhydrid verliert durch längeres Kochen seine Aktivität vollständig. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 381—89. 30/5. Moskau. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

W. Markownikoff u. **G. Stadnikow**, *Aus dem Gebiete cyklischer Verbindungen: Über ein Heptanaphtylen und seine Chlorhydrine, sein Oxyd und Chloroketon. Konstitution der Heptanaphtylene.* Die bisher bekannten Methylcyklohexene sind, mit Ausnahme des α,β-Naphtylens von MARKOWNIKOFF und TSCHERDYNZEFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 302; C. **1900**. II. 630) Gemenge der isomeren Verbb.: α,β, β,γ, γ,δ. Vff. haben nun letzteres Naphtylen in einheitlicher Form dargestellt (vgl. die vorläufigen Mitteilungen in Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 632 u. 720). Als Ausgangsmaterial diente der *Xanthogensäureester des β-Methylcyklohexanols*, $CS_2(CH_3)OC_7H_{13}$, da auf dem Wege über die Halogenverbb. eben oben erwähnte Gemenge entstehen. 450 g Xylol, 30 g β-Methylcyklohexanol u. 9 g Na wurden ca. 12 Stdn. auf dem Sandbade erwärmt. Es bildeten sich 93% Alkoholat, während 3,3—3,4 g Na als unverändert entfernt wurden. Hierauf wurden 60 g Schwefelkohlenstoff u. 40 g Jodmethyl zugefügt u. das Gemenge bis zur neutralen Rk. (etwa 20 Stdn.) erhitzt. Der durch Dest. gereinigte Ester hat den Kp_{18}. 149—151° (Zers.), D^{20}_{20}. 1,0825, D^{15}_{15}. 1,084, $[\alpha]_D = -29{,}08°$. Auf den KW-stoff wurde das bei 40 mm Druck vom Xylol befreite Rohprod. verarbeitet, indem es durch allmähliches Erhitzen zerlegt wurde. Nach dem Abdestillieren des gebildeten Methylmerkaptans u. Ausschütteln mit Sublimatlsg. wurde der KW-stoff mit Wasserdampf überdestilliert. Ausbeute 70%. Dieses *γ,δ-Methylcyklohexen*, $\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3\\ \|\quad\quad\quad\quad|\\ CH\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$, zeigt den Kp_{753}. 101,9°, D^0_0. 0,8207, D^{20}_{20}. 0,8003, D^{15}_{15}. 0,8047, D^{20}_0. 0,7986, $[\alpha]_D^{20} = +110°$.

Aus dem KW-stoff entsteht durch Hinzufügen der nötigen Menge 2,5% unterchloriger S. das *Chlorhydrin*, $C_7H_{17}OHCl$, farblose Fl. vom Kp_{753}. 205—206° (Zers.), Kp_{40}. 116,5—117°. 1 Tl. l. sich in 100 Tln. W. D^0_0. 1,1224, D^{20}_{20}. 1,1026, D^{20}_0. 1,1002, $[\alpha]_D^{20} = +1{,}20°$. Der Vorlauf enthält neben dem Dichlorid wohl noch eine geringe Menge des isomeren Monochlorids. Aus dem Oxyd bildet sich durch Anlagerung von HCl dasselbe Chlorhydrin, nur ist es inaktiv. Das γ,δ-Oxyd, $C_7H_{12}O$, wurde durch Erhitzen obigen Chlorhydrins mit konz., wss. KOH-Lsg. erhalten. Kp_{755}. 146°, D^0_0. 0,9550, D^{20}_{20}. 0,9410, D^{20}_0. 0,9396, $[\alpha]_D^{20} = +24{,}85°$. Swl. in W. Das entsprechende *Chloroketon*, $C_7H_{11}ClO$, wurde durch Oxydation des Chlorhydrins mittels Chromsäuregemisches erhalten. Kp_{40}. 114°. Hat schwache Ketoneigenschaften, denn die Bisulfitverb. wird leicht hydrolytisch gespalten, das Semicarbazid bildet sich nicht.

Das *α,β-Methylcyklohexen* ist inaktiv. Vff. folgern daraus, daſs, je höher der Kp. eines Heptanaphtylens ist, desto geringer seine Aktivität. — Durch Oxydation des *γ,δ*-Naphtylens mittels HNO_3 wurde *β*-Methyladipinsäure, identifiziert durch die FF. ihrer Dianilide (siehe obenstehende Referate), erhalten. Schlieſslich folgern Vff., daſs das *β,γ*-Naphtylen den Kp. 104° haben müſste. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 389—99. 30/5. [13/3.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

K. Auwers, *Über die Bildung von Diphenylmethanderivaten aus Pseudophenolen und verwandten Verbindungen.* Durch Einw. von wss. Alkalien auf Pseudophenole entsteht, wie Vf. schon früher gefunden hat, der Hauptsache nach ein Gemisch zweier Verbb., von denen die eine in Alkalien regelmäſsig unl., die andere l. ist. Diese letzteren Umwandlungsprodd., die gut kristallisierte Verbb. darstellen, wurden bisher vom Vf. und auch anderen Autoren für Stilbenderivate angesehen, deren B. sich ungezwungen aus dem Zusammentritt zweier Moleküle der Methylenchinone erklären lieſs, welche als intermediäre Zwischenprodd. bei der Einw. von Alkalien auf Pseudophenole anzunehmen sind:

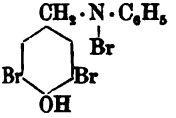


Diese alkalil. Verbb. entstehen ferner noch aus den Kondensationsprodd. von Pseudophenolen mit bestimmten sekundären oder tertiären Basen (Piperidin, Methylamin, Pyridin etc.). Gelegentliche Verss. mit diesen „Stilbenderivaten" haben nun Zweifel an der angenommenen Konstitution erweckt, und Vf. hat daher schon vor längerer Zeit versucht, Stilbenderivate, die tatsächlich die jenen Körpern zugeschriebene Konstitution besitzen, darzustellen u. mit seinen Verbb. zu vergleichen. So wurde einerseits m,m-Dibrom-p-oxybenzylbromid (ein echtes Pseudophenol) mit Pyridin kondensiert und das erhaltene Prod. durch Alkali in das „Stilbenderivat" verwandelt, welches weiter in seinen Dimethyläther verwandelt wurde; andererseits behandelte man den bekannten Dimethyläther des p-Dioxystilbens mit Br und entzog dem hierbei entstandenen Hexabromderivat durch Cu-Pulver die beiden Br-Atome der Seitenkette. Die beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten tetrabromierten Dimethyläther hätten nun identisch sein müssen, in Wirklichkeit waren sie jedoch gänzlich verschieden voneinander. Ein ähnliches Ergebnis hatten zwei Versuchsreihen, die einerseits das Pseudophenol aus p-Oxypseudocumylalkohol, andererseits ein Kondensationsprod. aus Chloral und p-Xylenol als Ausgangspunkte hatten; auch hier waren die beiden, identisch sein sollenden Reaktionsprodd. verschieden. Bei der Fortführung der Unters. stellte sich nun heraus, daſs die vermeintlichen Stilbenderivate aus Pseudophenolen Diphenylmethanderivate sind. Ein bereits in der Literatur erwähntes *Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan* (LIEBIGs Ann. **194**. 326) erwies sich mit dem vorerwähnten Umwandlungsprod. des Dibrom-p-oxybenzylbromids vollkommen identisch. Diese Entstehung von Diphenylmethanderivaten aus Pseudophenolen ist im Gegensatz zu der ursprünglich angenommenen B. von Stilbenen ein schwer verständlicher Vorgang. Für die Umwandlung in Ggw. von wss. Alkali läſst sich der Reaktionsverlauf noch einigermaſsen erklärlich machen: $2O:C_6H_4:CH_2+H_2O=HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH+CH_2O$. Dagegen ist der Übergang des Kondensationsprod. aus Tribrompseudocumenol u. Piperidin bei 90—100° ohne Zutritt von W. vorläufig noch völlig unaufgeklärt. Andere ähnliche Körper erleiden die Umwandlung schon beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lagg. in einem wasserfreien Lösungsmittel.

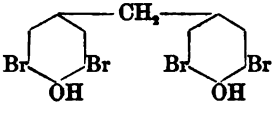
Experimenteller Teil. A. Verss. über das p-Dioxydiphenylmethan und das p-Dioxystilben. Für die Darst. des *m,m-Dibrom-p-oxybenzylbromids* gibt Vf. ein neues, bequemeres Verf. Es beruht auf der Bromierung von Dibrom-

p-kresol bei 138—140° im offenen Gefäfse. — Versetzt man eine Lsg. des Tribromids in kaltem Bzl. mit Pyridin, so scheidet sich alsbald das Kondensationsprod. $C_{12}H_{10}ONBr_3$ (I.) aus; farblose Prismen aus Eg., F. 186—190° unter Zers.; ll. in w. Eg., wl. in A., fast unl. in Ä. u. Bzl.; unverändert l. in k. NaOH oder Sodalsg. mit olivgrüner Farbe. Verreibt man die Verb. mit Sodalsg. und etwas NaOH und behandelt den entstandenen Brei oder die Lsg. mit Wasserdampf, so erhält man neben abdestilliertem Pyridin und einem alkaliunl. Teil alkalil. *Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan*, $C_{13}H_{10}O_2Br_4$ (II.); weifse Nadeln aus Eg. mit 2 Mol. kristallin.

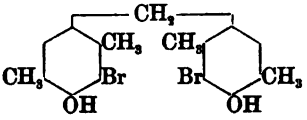
I.



II.



IV.

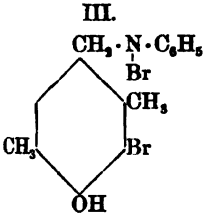


Eg.; F. 226—227°; ll. in Ä. u. h. A., wl. in h. Eg., unl. in Lg.; identisch mit dem STAEDELschen Prod.; Diacetylverb. $C_{17}H_{12}O_4Br_4$ aus beiden Verbb. hergestellt; weifse Nadeln aus Eg. vom F. 168—169°; ll. in Ä., A. und Bzl., wl. in Eg. und h. Lg. Dimethyläther, $C_{15}H_{12}O_2Br_4$, Nadeln aus Eg. vom F. 150—151°; ll. in Ä., Bzl. u. Chlf., wl. in A. u. k. Eg. Die aus dem Kresoltribromid erhaltene Verb. wurde aufserdem noch mit Na-Amalgam reduziert; auch das erhaltene *p-Dioxydiphenylmethan* war mit dem STAEDELschen aus Diamidodiphenylmethan dargestellten Prod. identisch.

Dimethyläther des Tetrabrom-p-dioxystilbendibromids, $C_{16}H_{12}O_2Br_6$, wurde aus Dioxystilben dargestellt; zunächst wurde dieses durch Überführung in das Diacetat gereinigt, hierauf in den Dimethyläther verwandelt u. dieser nach der BODROUXschen Methode (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 756; C. **98**. I. 1294) bromiert; Blättchen vom F. 228—230° unter Zers. Swl. oder unl. in den meisten Lösungsmitteln; zl. in Bzl. und Xylol; durch Kochen mit Cu-Pulver in Xyllsg. geht es über in *Tetrabrom-p-dioxystilbendimethyläther*, $C_{16}H_{12}O_2Br_4$; Nadeln aus Xylol vom F. 279 bis 280°; wl.

B. Versuche über das Tetramethyl-p-dioxydiphenylmethan u. das Tetramethyl-p-dioxystilben. Zur Darst. des ersteren wurde p-Oxypseudocumylalkohol in das Monobrom-p-oxypseudocumylbromid übergeführt, dieses mit Pyridin zunächst in das entsprechende Kondensationsprod. $C_{14}H_{15}ONBr_2$ (III.) — Nadeln vom F. 221—223° — verwandelt, u. das letztere in analoger Weise, wie das oben beschriebene methylfreie Prod., mit Alkalien und Wasserdampf behandelt; es entstand alkalil. *Tetramethyldibrom-p-dioxydiphenylmethan*, $C_{17}H_{18}O_2Br_2$; gelbliche Prismen aus Eg. vom F. 152—153°; ll. in Ä., Aceton und Chlf., swl. in A., Eg. und Bzl. Diacetat, $C_{21}H_{22}O_4Br_2$, weifse Nadeln aus Eg. vom F. 178—179°. Das Dibromderivat wurde endlich mit Na-Amalgam in verd. alkal. Lsg. reduziert, wodurch *Tetramethyl-p-dioxydiphenylmethan*, $C_{17}H_{20}O_2$ (IV.), resultierte; derbe Prismen aus verd. Essigsäure oder A. vom F. 181—182°; ll. in A., Ä. und Eg. sowie in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; l. in Bzl. und Chlf. Diacetat, $C_{21}H_{24}O_4$, Nadeln aus A. vom F. 154—155°. — Um das zum Vergleich mit dem vorigen nötige Stilbenderivat zu erhalten, wurde zunächst durch Kondensation von Chloral mit p-Xylenol in eisessigsaurer Lsg. bei Ggw. von konz. H_2SO_4 *as-Tetramethyl-p-dioxydiphenyltrichloräthan*, $C_{18}H_{19}O_2Cl_3$, dargestellt; farblose Prismen aus verd. A. vom F. 175 bis 176°; ll. in organischen Mitteln; durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Lsg. ging dieses dann in *Tetramethyl-p-dioxystilben*, $C_{18}H_{20}O_2$, über; bräunlich gelbe

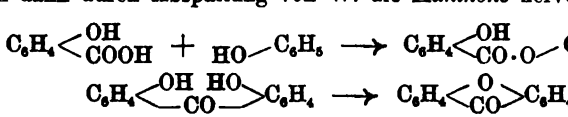
III.



Nadeln aus Nitrobenzol, die zwischen 320—330° schm.; es ist durchaus verschieden von dem oben beschriebenen Tetramethyldioxydiphenylmethan. Diacetat, $C_{22}H_{24}O_4$. F. 185—186°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1878—93. 20/6. [2/6.] Greifswald. Chem. Institut.) HÖNIGSBERGER.

R. Marquis, *Über einige Derivate der Aminobrenzschleimsäure und des Furfuranamins.* Die Reduktion des Nitrobrenzschleimsäureäthylesters (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 505; C. **1902**. II. 1097) gelingt, wenn sie mit Hilfe von Aluminiumamalgam ausgeführt wird. Ausbeute 50%. *Aminobrenzschleimsäureäthylester*, $C_4H_3O(NH_2)\cdot COOC_2H_5$, farblose Prismen aus einem Gemisch von 3 Vol. Bzl. u. 1 Vol. A., F. 95°, zl. in h. W., swl. in k. W., l. in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg., wl. in k. Bzl. Eine Verseifung des Esters war ohne völlige Spaltung des Mol. unmöglich. — *Acetaminobrenzschleimsäureäthylester*, $C_4H_2O(NH\cdot COCH_3)\cdot COOC_2H_5$, scheidet sich aus sd. Aceton in weifsen Blättchen ab, die, wenn sie sofort von der Mutterlauge getrennt werden, bei 173,5°, nach dem Wiedererstarren aber erst bei 177,5° schm. und sich, wenn sie in der Mutterlauge bleiben, innerhalb einiger Stunden in kleine, glänzende Prismen vom F. 177,5° verwandeln. Das Acetylderivat zeigt schwach sauren Charakter. Durch sd. 5%ig. K_2CO_3-Lsg. wird der Ester zur *Acetaminobrenzschleimsäure*, $C_4H_2O(NHCOCH_3)COOH$, verseift; weifse Nadeln aus Aceton oder Eg., zers. sich bei 285°, swl. in W. und A., etwas leichter in sd. Aceton und Eg., zers. sich ziemlich rasch in sd. Eg. $K\cdot C_7H_6O_4N + 5H_2O$, Blättchen oder Nadeln, sll. in W., wl. in A. $Ca(C_7H_6O_4N)_2 + 7H_2O$, farblose, im Vakuum verwitternde Prismen. Cu-Salz, grüne Nadeln, wl. in k., zl. in h. W. — *Benzoylaminobrenzschleimsäureäthylester*, aus dem Aminoester u. Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin, weifse Nadeln aus Lg. und CS_2, F. 99—100°, l. in den organischen Lösungsmitteln und Alkalien; verharzt leicht. — *Acetylfurfuranamin*, $C_4H_3O\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, wird durch Erhitzen der Acetaminobrenzschleimsäure mit Chinolin auf 170°, besser noch mit Pyridin im Rohr auf 170—180° und Verdunsten des Pyridinüberschusses im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Nicht völlig weifs zu erhaltende Blättchen aus Bzl., F. 112°, wl. in k. Bzl., k. W. und Lg., ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln, wird durch Alkalien und Mineralsäuren unter NH_3-Entw. zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1454—56. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

St. v. Kostanecki, *Synthesen in der Flavon- und Chromongruppe.* In einem vor der Pariser chemischen Gesellschaft am 2. Mai d. J. gehaltenen zusammenfassenden Vortrag gab Vf. einen kurzen Überblick über das Arbeitsgebiet, auf welchem er in den letzten 12 Jahren so erfolgreich tätig gewesen ist. — Den Ausgangspunkt bildeten Studien über die *Oxyxanthone*, aus denen sich bald eine allgemeine Methode zur Synthese dieser Verbb. ergab, welche in der Dest. von o-Oxybenzolcarbonsäuren mit Phenolen bei Ggw. von Essigsäureanhydrid besteht. Hierbei erhält man primär *Salole*, welche sich in o,o'-Dioxybenzophenone umlagern, aus denen dann durch Abspaltung von W. die *Xanthone* hervorgehen; z. B.:



Mit Hilfe dieser Reaktion gelang bereits 1891 die erste Synthese eines gelben Pflanzenfarbstoffs, und zwar des *Gentisins*, eines Dioxymethoxyxanthons, das in der Gentianawurzel enthalten ist. — Bei den sich anschliefsenden Unterss. über die vier Oxyxanthone wurde die wichtige Entdeckung gemacht, dafs eine zu der CO-Gruppe des Xanthonringes in o-Stellung befindliche OH-Gruppe gar nicht (oder

wenigstens sehr schwer) alkylierbar ist. Diese Tatsache gab, unter Hinzuziehung der MICHAELschen Beobachtung, daſs 1-Oxyxanthone intensiv gelbe, auch in h. W. fast unl. Na-Salze bilden, später manch' einen wertvollen Anhaltspunkt für die Konstitutionsaufklärung substituierter Xanthone. — Zuerst wurde mit ihrer Hilfe die Konstitution des *Chrysins*, des gelben Farbstoffs der Pappelknospen, festgestellt. Dieser Farbstoff wurde als ein 1,3-Dioxy-β-phenylpheno-γ-pyron erkannt. Das ihm zu Grunde liegende β-Phenylpheno-γ-pyron erhielt den Namen *Flavon*, und es zeigte sich bald, daſs eine groſse Anzahl wichtiger Pflanzenfarbstoffe Oxyderivate dieses Flavons sind. — Aus diesem Grunde wurde der synthetische Ausbau der Pheno-γ-pyrongruppe systematisch in Angriff genommen. Als Ausgangsmaterial diente die o-Oxybenzalverb. des Acetophenons, das *2-Oxychalkon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Als das Dibromid dieses Körpers mit alkoh. Kali behandelt wurde, entstand jedoch nicht das gesuchte Flavon, sondern das mit letzterem isomere α-Benzoylcumaron. — Ebensowenig führte ein Versuch P. FRIEDLÄNDERs, durch Kondensation des o-Oxy-ω-chloracetophenons mit aromatischen Aldehyden und Abspaltung von HCl aus den Prodd. zu Flavonen zu gelangen, zum Ziel. Wie KOSTANECKI feststellte, sind die so gewonnenen Substanzen *Oxindogenide* (I.); Analoge derselben, die *Carbindogenide* (II.) und *Desoxycarbindogenide* (III.), lieſsen sich aus dem α,γ-Diketohydrinden (Indandion) und Brom-

I. $C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C : CH \cdot R$ II. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C : CH \cdot R$ III. $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C : CH \cdot R$

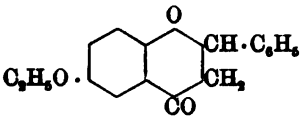
indanon mit aromatischen Aldehyden bereiten. — Auch der folgende Anlauf zur Synthese des Flavons führte noch nicht ganz zum Ziel, ergab aber bereits die wichtige Tatsache, daſs bei Ggw. stark alkal. Mittel alle aromatischen Aldehyde (mit Ausnahme der Polyoxyaldehyde) mit 2 Mol. eines Acetophenons zu *1,5-Diketonen* zusammentreten, welche durch Wasserabspaltung in Pheno-γ-pyronderivate überführbar sind. Das o-Oxydiacetophenon, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)_2$, spaltet zwar beim Kochen mit HCl 1 Mol. W. ab und das primär entstehende Acetonylflavon oxydiert sich zum Phenacylidenflavon, aber es gelingt nicht, den Rest : $CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ abzuspalten, ohne gleichzeitig eine Aufsprengung des so gewonnenen Flavons in o-Oxyacetophenon und Benzoesäure zu veranlassen. — Schlieſslich gelang jedoch die *Synthese des Flavons* durch Abspaltung von 2 Mol. HBr aus dem Dibromid des Benzal-o-oxyacetophenonacetats:

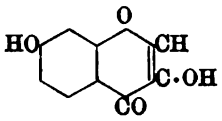
$$C_6H_4\langle{}^{O \cdot COCH_3}_{CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{O\text{——}C \cdot C_6H_5}_{CO\text{——}CH} .$$

Für den synthetischen Aufbau der *Oxyflavone* stehen zur Zeit drei Wege offen: 1. Man geht, wie bei der obenerwähnten Flavonsynthese, von geeigneten Oxychalkonen aus; die Natur der Aldehyd-, wie auch der Acetophenonkomponente ist jedoch vielfach von Einfluſs darauf, ob man Flavon- oder Cumaronderivate (Oxindogenide) erhält; 2. ganz allgemein brauchbar ist das Verf., welches in der Vereinigung von o-Oxyacetophenonen mit aromatischen Säureestern und Kochen der erhaltenen β-Diketone mit HJ besteht. Mit seiner Hilfe konnten, wie bekannt, das *Chrysin*, *Apigenin* u. *Luteolin* synthetisiert werden. — 3. Gewisse Oxyflavone, welche sich vom Hydrochinon ableiten, lassen sich z. B. wie folgt erhalten: Der Chinacetophenonäthyläther liefert mit Benzaldehyd den Aldol, $(C_2H_5O)^5(HO)^2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, welches durch Wasserabspaltung in 2-Äthoxyflavanon (IV.) übergeht; aus dem Monobromderivat des letzteren läſst sich dann mit alkoh. Kali das 2-Äthoxyflavon bereiten.

Durch die Aufklärung der Flavongruppe werden auch wertvolle Einblicke in die Konstitution des *Brasilins* und *Hämatoxylins* gewonnen. — Das SCHALL und

DRALLEsche Oxydationsprod. $C_9H_6O_4$ mufs die Formel V. haben, da sein Dimethyläther bei der Spaltung mit Na-Äthylat Ameisensäure und Fisetoldimethyläther,

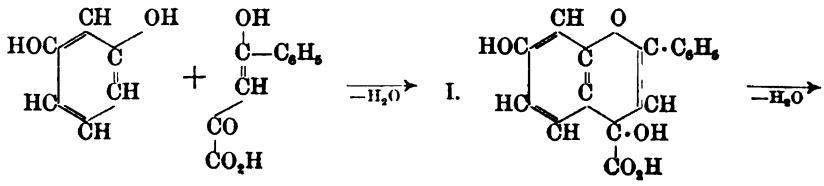
IV. 

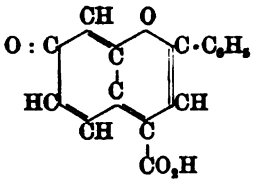
V. 

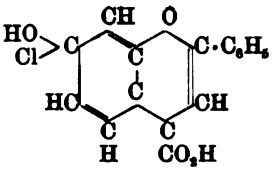
$(CH_3O)^4(HO)^3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, ergibt. Es leitet sich mithin von dem *Chromon* genannten Ringsystem $C_6H_4<\begin{matrix}O—CH\\CO—CH\end{matrix}$, ab, das ein Mittelding zwischen dem γ-Pyron und Xanthon ist. — Zur Gewinnung von Chromonderivaten dienen vier Methoden: 1. Analog wie bei der Chrysinsynthese läfst man o-Oxyacetophenonäther auf Fettsäureester bei Ggw. von Natrium einwirken und erhitzt das entstandene β-Diketon mit HJ. Da diese Diketone in der Methylengruppe alkylierbar sind, lassen sie sich auch zur Darst. von α-Alkylchromonen verwerten. — 2. Bei der *l*ängeren Einw. von Acetanhydrid + Na-Acetat auf Resacetophenon (Reaktion von NAGAI u. TAHARA) entsteht direkt 3-Acetoxy-β-methyl-α-acetochromon. — 3. Durch Einw. konz. H_2SO_4 auf Phenoxyfumarsäure bildet sich nach RUHEMANN die Chromon-β-carbonsäure. — 4. Im Gegensatz zu anderen Säureestern läfst sich das Äthyloxalat mittels Na mit dem freien o-Oxyacetophenon zu β-Diketonsäureestern kondensieren; diese sind durch konz. HCl gleichfalls in Chromon-β-carbonsäureester überführbar, aus denen man durch Verseifung u. Destillation schliefslich die Chromone erhält. — Auf letzterem Wege konnten in jüngster Zeit unter anderem das Chromon selbst, ferner das 3-Oxychromon, welches dem aus Brasilin durch Oxydation erhältlichen 3-Oxychromonol nahe steht, und das 3,4-Dioxychromon synthetisiert werden, von dem sich in ähnlicher Weise das Hämatoxylin ableiten mufs.

Am Schlusse seines Vortrags erläuterte KOSTANECKI die B. und Aufspaltung der γ-Pyronderivate von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus. Er erinnerte daran, dafs Flavone u. Chromone aus o-Oxy-β-diketonen, γ-Pyrone aus 1,3,5-Triketonen durch Wasserabspaltung hervorgehen, und dafs umgekehrt die Aufsprengung des Ringes primär zu diesen Verbindungsklassen zurückführen mufs. Die o,o'-Dioxybenzophenone, o-Oxy-β-diketone und 1,3,5-Triketone sind jedoch so wenig beständig, dafs man an ihrer Stelle nur die Zersetzungsprodd. erhält. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. I—XXXVII. 1/7. [2/5.] Paris.) STELZNER.

Carl Bülow und **Herm. Wagner**, *Über die 2-Phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol-]4-carbonsäure und das aus ihr entstehende α-Lakton.* Die Vff. berichten zum ersten Male über Kondensationen von 1,3 Diketo-4-carbonsäuren, bezw. deren Estern mit 1,3-Dioxybenzolen. Die Unterss. haben zu besonderen Ergebnissen, betreffend die Chinonnatur der neuen Benzopyranolcarbonsäureabkömmlinge u. die Überführung dieser in α-Laktone, geführt. Während nämlich das Kupplungsprod. des Esters der zur Unters. herangezogenen Benzoylbrenztraubensäure im Verhalten von den bisher bekannten Benzopyranolderivaten nicht wesentlich abweicht, weist die freie S. eine charaktergemäfse Veränderung der Eigenschaften auf. Benzoylbrenztraubensäure vereinigt sich mit Resorcin nach dem Schema:



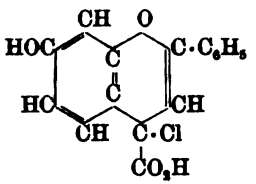
II. 

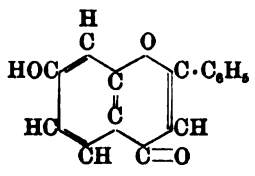
III. 

Verb. I. existiert im freien Zustand, während die chinoide Form II. den Salzen zu Grunde liegt. Die neue Verb. (*2-Phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol-]4-carbonsäure*) besitzt ausgesprochen sauren Charakter, es kommt ihr aber gleich den früher beschriebenen Oxybenzopyranolen auch die Fähigkeit zu, mit stärkeren SS. salzartige Verbb. zu bilden. Für diese sind außer der bisher üblichen BÜLOW-v. SICHERER-schen Formel noch 2 andere in Betracht zu ziehen (III. und IV.).

Aus dem unbeständigen, salzsauren Salz gewinnt man leicht das pikrinsaure, welches aus einem Molekül der chinoiden Base und einem Molekül Pikrinsäure zusammengesetzt ist.

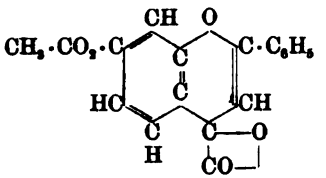
Die Konstitution der Oxybenzopyranolcarbonsäure wurde durch Spaltung mit Alkalihydroxyd, sowie durch Abbau mittels Oxydation festgestellt. Die Spaltung liefert als charakteristische Reaktionsprodd. Acetophenon und *Dioxybenzoylameisensäure*, die Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lsg. führt zu dem bereits bekannten, von v. KOSTANECKI zuerst dargestellten *2-Phenyl-7-oxy-1,4-benzopyron* (V.). Durch diese Rkk. ist die Konstitution der neuen S. eindeutig bestimmt; auf-

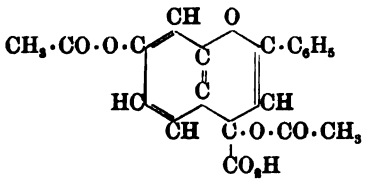
IV. 

V. 

fallenderweise zeigten die S. und ihre Ester im Gegensatz zu den seither untersuchten, vom Resorcin sich ableitenden Benzopyranolen in konz., schwefelsauren Lagg. keine Fluoreszenz.

Der neuen Carbonsäure entspricht in seiner Konstitution das aus 1,3-Dioxybenzol und dem Ester der Benzoylbrenztraubensäure gewonnene Kuppelungsprod. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Na-Acetat in der Wärme liefern beide ein und dasselbe Endprod., dessen Bruttoformel zu $C_{18}H_{12}O_5$ entsprechend einem Mol.-Gew. von 308 gefunden wurde. Unter Zugrundelegung dieses Mol.-Gew. kann der chemische Vorgang nur in der Weise gedeutet werden, daß nach der Acetylierung der OH-Gruppe 7 eine intramolekulare Wasser-, bezw. Alkoholabspaltung unter B. eines α-Laktonringes vor sich gegangen ist. Die Vff. erteilen dem Lakton Formel (VI.). Das gleiche Prod. entsteht durch Acetylierung der Benzopyranolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlsg. Der Ester liefert jedoch bei gleicher Behandlung in der Kälte das normale (sirupöse) Diacetylderivat (VII.),

VI. 

VII. 

welches aber mit großer Leichtigkeit in das Lakton (VI.) übergeht. Ganz analog verhalten sich die beiden Verbb. gegen Benzoylchlorid.

Außer mit Resorcin vereinigt sich die Benzoylbrenztraubensäure u. ihr Ester auch mit Orcin, Phloroglucin, Pyrogallol und Oxyhydrochinon.

Experimenteller Teil. In eine Lsg. von 9,9 g Resorcin u. 17,3 g Benzoylbrenztraubensäure in Eg. leitet man bei 60—80° HCl ein; nach eintägigem Stehen im Eisschrank hat sich das Hydrochlorid der *2-Phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol-]4-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_5$, als orangerotes, kristallin. Pulver abgeschieden; swl. in h. W., fast unl. in k., ll. in sd. Na-acetathaltigem A.; l. ferner in NaOH, Soda und NH_3, ebenso in wss. Na-Acetatlsg. die freie S. gewinnt man durch Zusatz von Essigsäure zur Lsg. des salzsauren Salzes in wss. Na-Acetat; orangefarbige Blättchen; Pikrat. $C_{16}H_{10}O_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, durch Zusatz einer h., alkoh. Pikrinsäurelsg. zur konz. Lsg. des salzsauren Salzes; orangefarbige Kristalle. Zur Spaltung wurde das rohe Kondensationsprod. mit konz. KOH der Dest. unterworfen; im Destillat findet sich Acetophenon vor, im Rückstand neben Resorcin — als sekundäres Spaltungsprod. — *2,4-Dioxybenzoylameisensäure*, $C_9H_6O_5$, citronengelbe Prismen aus W. vom F. 194°; die Konstitution der S., sowie der 2-Phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol-]4-carbonsäure folgt aus der Überführung der letzteren in *2-Phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyron]* durch Oxydation mit CrO_3 in Eg.-Lsg., F. 240°; identisch mit der Verb. von v. KOSTANECKI. — Die Acetylierierung der Benzopyranolcarbonsäure sowohl mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid, als auch in Pyridinlsg. führt zu dem *2-Phenyl-7-acetoxy-[1,4-benzopyranol-]4-carbonsäure-α-lakton*, $C_{18}H_{12}O_5$ (VI.), citronengelbe Kristalle aus A. oder Eg. vom F. 157,5—158°. Die analoge Benzoylverb. $C_{23}H_{16}O_6$ entsteht in der gleichen Weise, wenn man die S. in Pyridinlsg. mit Benzoylchlorid behandelt; F. 192° unter Zers.

Durch Kondensation von Resorcin mit dem Ester der Benzoylbrenztraubensäure wurde der *2-Phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol-]4-carbonsäureäthylester* erhalten; braunviolettes, amorphes Pulver; Hydrochlorid, orangerotes, kristallin. Pulver mit bronzefarbigem Glanz; l. in A. nach Zusatz von Na-Acetat mit bordeauxroter Farbe. Pikrat, $C_{24}H_{17}O_{11}N_3$, dunkelrote Kristalle; besteht aus 1 Mol. Pikrinsäure u. 1 Mol. der chinoiden Anhydroverb. (II.). Der Ester liefert in Form seines salzsauren Salzes bei der Acetylierung mit Na-Acetat und Eg. in der Wärme ein mit dem aus der S. erhaltenen Lakton identisches Prod.; beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlsg. bei gewöhnlicher Temperatur eine sirupöse Diacetylverb. $C_{22}H_{20}O_7$. Benzoylchlorid an Stelle des Essigsäureanhydrids wirkt analog. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1941—53. 20/6. [11/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖNIGSBERGER.

A. Mouneyrat, *Einwirkung des Bromjods auf die albuminoiden Substanzen und auf die stickstoffhaltigen organischen Basen.* Bromjodod, BrJ, fällt nach den Beobachtungen des Vfs. die albuminoiden Substanzen aus ihren wss. Lsgg. in Form unl. orangegelber oder bräunlich gelber Bromjodverbb. aus. Um zu erfahren, welcher Kern im Albuminoidmolekül das Halogen fixiert, hat Vf. die Einw. des Bromjods auf eine Reihe von N-haltigen, organischen Verbb. studiert. *Albumosen* u. *Peptone* werden aus ihren wss. Lsgg. durch überschüssiges, in wenig A. gel. BrJ völlig in Form gelblicher Bromjodderivate gefällt. In den wss. Lsgg. der Chlorhydrate der *Aminosäuren* — Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparagin, Tyrosin — erzeugt BrJ keinen Nd. *Pyridin* wird aus seiner wss. oder alkoh. Lsg. als Bromjodadditionsprod. $C_5H_5N \cdot BrJ$, goldgelbe Nadeln aus A. oder Bzl., F. 115—117°, gefällt. Überschüssiges KOH regeneriert bereits in der Kälte das Pyridin, HBr bildet ein Bromhydrat, $C_5H_5N \cdot BrJ \cdot HBr$, wss. NH_3 liefert beim Verreiben mit dem Additionsprod. einen schwarzen, durch Schlag explodierenden Körper von der Zus. $C_5H_5N \cdot JNH_2$. *Chinolin* reagiert mit BrJ in analoger Weise; das Bromjodchinolin schm. bei 138 bis 140° und verhält sich im übrigen wie das Pyridinderivat. — Mit einer Reihe von *Alkaloiden*, so mit Thebain, Morphin, Kodeïn, Narceïn, Brucin, Strychnin,

Chinin, Cinchonin, verbindet sich das BrJ zu gelben bis bräunlich gelben, in W. unl. Additionsprodd. Das Additionsprod. des Chininsulfats, $(C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2SO_4)_2 \cdot Br_4J_4$, zers. sich bei 125°, ohne zu schm. Theobromin und Kaffeïn reagieren mit BrJ nicht.

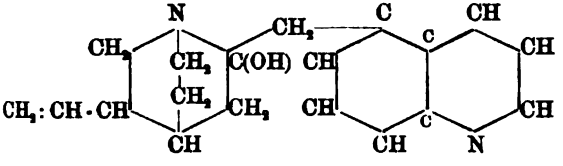
Dafs nicht alle organischen N-Verbb., welche mit Brom- oder Chlorjod Additionsprodd. geben, einen oder mehrere Pyridinkerne im Molekül enthalten (vergl. DITTMAR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1612), geht daraus hervor, dafs auch *Hexamethylentetramin* mit Chlorjod u. Bromjod schöne, gelbgefärbte Verbb. $C_6H_{12}N_4Br_2J_2$ und $C_6H_{12}N_4Cl_2 \cdot J_2$, fast unl. in W. und der Mehrzahl der neutralen Lösungsmittel, bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1470—72. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Zd. H. Skraup, *Über die Pasteursche Umlagerung.* Von der Annahme ausgehend, dafs das beim Erhitzen des β-i-Cinchonins in Form eines seiner Salze sich bildende β-i-ψ-Cinchonicin eine durch Umlagerung des enolischen β-i-Cinchonins (I.) entstehende Ketoverb. (II.) darstellt, hat Vf. das *β-i-ψ-Cinchonicin* in der Kälte mit Permanganat oxydiert, wobei als Hauptreaktionsprodd. Cinchoninsäure und ein Analogon des Merochinens erwartet wurden:

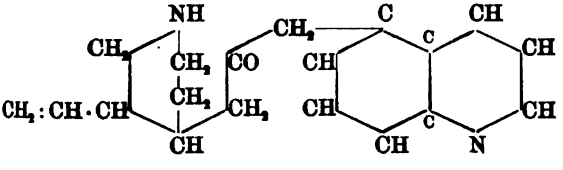
$$C_{19}H_{22}ON_2 + 3O = C_{10}H_7O_2N + C_9H_{15}O_2N;$$

als Ausgangsmaterial diente das Disulfat des β-i-Cinchonins, welches auf 140° erhitzt, nach vollzogener Umlagerung in W. gel. und alsdann sofort der Oxydation unterworfen wurde. Die Rk. verlief insofern nicht in der erwarteten Weise, als nach Zusatz einer 3 O-Atomen entsprechenden Permanganatmenge die Ggw. von Cinchoninsäure in der Reaktionsfl. nicht nachzuweisen war; nach weiterem Hinzufügen von Permanganat, bis unter Einhaltung einer Temperatur von 10—15° keine Entfärbung mehr stattfand, was ungefähr 8 O-Atome erforderte, u. nachdem schliefslich zum Kochen erhitzt war, wurden als Oxydationsprodd. *Cinchoninsäure* und *β-i-Merochinen* gewonnen. Letzteres erwies sich mit einem zum Vergleich durch Oxydation von β-i-Cinchonin dargestellten Präparat, auch in der Drehung, als völlig identisch; es folgt hieraus, dafs bei der PASTEURschen Umlagerung des β-i-Cinchonins in β-i-ψ-Cinchonicin die das β-i-Merochinen liefernde zweite Hälfte des Moleküls — auch optisch — keine Veränderung erleidet. — Die folgenden Salze des β-i-Merochinens wurden dargestellt: das Chlorhydrat, $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl$, schneeweifse Kristalle, aus wss. Lsg. durch A. fällbar, F. 173—174°, all. in W., swl. in A., $[\alpha]_D = -2{,}46°$, das Pt-Salz, $(C_9H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbrote, wasserhaltige Nadeln, die ihr Kristallwasser vollständig erst bei 125° abgeben, sll. in h. W., ll. in k. W., swl. in absol. A., und das Au-Salz, $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, goldgelbe Tafeln, F. 181—183°, wl. in k. W. (Monatshefte f. Chemie **24**. 291—309. 12/6. [19/3.*] Graz. Chem. Inst. d. k. k. Univ.) HENLE.

I.



II.



Physiologische Chemie.

A. Brachin, *Die Reservekohlehydrate der Muskatnufs und der Macis.* Alle bisherigen Arbeiten über die Kohlehydrate der Muskatnufs u. der Macis berücksichtigen in erster Linie die Ggw. von Stärke in diesen Gewürzen. Nach dem Verf. von BOURQUELOT (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 481; C. **1901**. II. 1241) liefs sich die Ggw. von Saccharose (05,6% berechnet aus dem Invertzucker) in Muskatnufs nachweisen. Ein durch Emulsin zerlegbares Glucosid liefs sich darin nicht auffinden, dagegen reichlich Stärke und daneben noch ein anderes Kohlehydrat, wahrscheinlich Xylan. Auch in der Macis war ein derartiges Glucosid nicht nachzuweisen, ebensowenig wie Saccharose, dagegen ein Pektin, welches sich von den durch BOURQUELOT u. HÉRISSEY (J. Pharm. Chim. [6] **9**. 563; C. **99**. II. 32) studierten Pektinen nur durch sein Drehungsvermögen unterschied; es enthielt sonst fast die gleiche Menge von Galaktanen, wie gewisse dieser letzteren Pektine. Hinsichtlich der Kohlehydratreserven unterscheidet sich also die Muskatnufs wesentlich von der Macis. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 16—21. 1/7. [3/6.*] Lab. von Prof. BOURQUELOT.) PROSKAUER.

E. Charabot und **G. Laloue**, *Verteilung einiger organischer Substanzen im Geranium.* Vff. haben die Blätter, Blattstiele und Stengel des Geraniums (Pelargonium odoratissimum) auf ihren Gehalt an flüchtiger S. und äth. Öl untersucht und gefunden, dafs die Acidität vom Blatt nach dem Stengel zu abnimmt, u. dafs die Terpenverbb. sich ausschliefslich in den Blättern finden. Das Fehlen der Terpenverbb. in den Blattstielen und Stengeln erklärt ohne weiteres, weshalb die Geraniumblüten geruchlos sind. 78,9 kg Geraniumblätter lieferten durch Wasserdampfdest. 130 g Öl und 130 l W., welch' letzteren durch PAe. weitere 25 g Öl entzogen werden konnten. Die Zus. des auf dem wss. Destillat schwimmenden (I.) und des im Destillat gel. Öles (II.) war eine verschiedene:

		I.	II.
D^{15}		0,8979	0,8930
$[\alpha]_D$ (l = 100 mm)		—11,02°	—5,13°
Neutralisationskoeffizient		47	16,5
Verseifungskoeffizient		16,6	6,7
Ester (als Geranyltiglat berechnet)		7,0%	2,8%
Alkohole (total; berechnet als $C_{10}H_{20}O$)		70,7 „	77,5 „
Rhodinol		37,5 „	30,6 „
Geraniol (Differenz)		33,2 „	46,9 „
Zus. des alkoh. Anteils	Rhodinol	53,0 „	39,4 „
	Geraniol	47,0 „	60,6 „

Öl II. enthielt eine geringe Menge Citral. — Die vorliegende Unters. bestätigt also die Hypothese, dafs die äth. Öle oder doch ihre direkten Vorprodd. in den chlorophyllhaltigen Organen gebildet werden und sich von dort aus in die übrigen Teile der Pflanze verbreiten, wo sie mehr oder weniger tiefgehende Umwandlungen erfahren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1467—69. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Fr. Weis, *Studien über proteolytische Enzyme in keimender Gerste (Malz).* Im ersten Teil der Arbeit wird eine Übersicht über die die Existenz eines proteolytischen Enzyms in keimender Gerste behandelnde Literatur geliefert. Vf. ging von KJELDAHLS Verss. aus, durch die ein Enzym dieser Art als existierend nachgewiesen war, und machte es sich zur Aufgabe, weitere Beweise für dieses Enzym zu erbringen, die Abhängigkeit der Proteolyse von verschiedenen, namentlich äufseren Faktoren zu untersuchen u. über die Natur und Wirkungsart des Enzyms

(bezw. der Enzyme) solche Aufschlüsse zu verschaffen, daſs es möglich sein würde, diesen Enzymen einen systematischen Platz unter den bisher bekannten, verwandten Enzymen zu bestimmen.

Es folgt eine eingehende Beschreibung der angewandten Methoden; die Ausfällung des Glutins wurde nach Vorverss. durch Gerbsäure bei nicht zu hoher Temperatur vorgenommen, oder durch Stannochlorid. Letzteres fällt wahrscheinlich bloſs eigentliche, nicht umgewandelte Eiweiſskörper, wogegen die Gerbsäure auch noch Albumosen u. Peptone niederschlägt. Von den beiden Enzymen, deren Ggw. in der keimenden Gerste und in einem aus dieser dargestellten wss. Auszuge Vf. für bewiesen hält, wird das eine, welches die ersten Phasen der Proteolyse (Abbau in Albumosen und Peptone) besorgt, *Peptase*, das zweite, welches den Abbau über das Peptonstadium hinausführt, *Tryptase* genannt. Bezüglich der Abhängigkeit des proteolytischen Fermentvermögens eines Grünmalzauszuges (speziell der Proteolyse des Weizenproteïns) von der Temperatur ergab es sich, daſs die erste Phase (Abbau zu Albumosen) in ziemlich umfangreichem Maſse bereits bei niedrigen Temperaturen (4°, 20°), mit einem ausgesprochenen Optimum bei 51°, wo die Wirkung fast doppelt so kräftig ist, wie bei 35° und 60°, erfolgte. Die tiefergehende Spaltung (Umwandlung von Albumosen in Prodd., die durch Gerbsäure nicht gefällt werden) vollzog sich langsamer als die Albumosebildung. Sie hatte ihr Optimum zwischen 45° u. 50° (wahrscheinlich liegt es bei 47—48°); bei 35° ist die Wirkung nur wenig schwächer, als bei 47°, aber bei 60° wird sie viel schwächer und hört bei 70° ganz auf. Bei 5° ist nach 2 Stunden keine, bei 15° nur eine ganz schwache Wirkung zu verspüren.

Vf. bestimmte annähernd die Abhängigkeit der Proteolyse von der Fermentmenge und von der Konzentration der Proteïnlsg. Die Kurven, welche die gesamte Menge umgewandelten N angeben, steigen mit der Menge von Malzauszug; dagegen könnte man sich die Möglichkeit denken, daſs die Proteïnumwandlung nicht über eine gewisse Grenze hinaus mit der Enzymmenge vermehrt würde. Andeutungen ergeben sich hierfür aus der aus den Resultaten abgeleiteten Kurvendarst. — Bei niedrigen Konzentrationen von Proteïnlsgg. wird absolut genommen die geringste, prozentisch aber die gröſste Menge Proteïns abgebaut. Bei den Verss. war das Maximum der Wirkung bei einem 3—4% betragenden Proteïngehalt erreicht, d. h. es wurde hier ebensoviel Proteïn-N umgewandelt, wie bei höheren Konzentrationen (5%). Forts. folgt. (Meddel. fra Carlsberg. Lab. **1903**; Z. ges. Brauw. **26**. 301—5. 318—22. 334—38. 352—55. 368—71. 386—89. 409—12. 426 bis 428. 446—49. Mai. Juni. Juli.) PROSKAUER.

A. J. Nabokich, *Über den Einfluſs der Sterilisation der Samen auf die Atmung.* Nach einer Arbeit von POLOWZOFF (Ber. d. Kais. Akad. d. Wiss. [8] **12**. 14) ist ein hoher Prozentsatz der bei der Atmung der Samen ausgeschiedenen CO_2 auf Rechnung der auf den Samen vegetierenden Mikroorganismen zu setzen. Eine Kontrolle der POLOWZOFFschen Verss. ergab, daſs in der Tat die Mikroorganismen an der B. der CO_2 namentlich bei längerer Versuchsdauer lebhaften Anteil nehmen; von zwei gleichen mit Br (1 : 500), bezw. $HgCl_2$-Lsg. (1 : 1000) behandelten Samenproben entwickelte die eine, die durch einen Samenaufguſs nachträglich infiziert wurde, sehr viel mehr CO_2 als die nicht infizierte. Beim Vergleich von nicht sterilisierten und von sterilisierten und danach infizierten Proben machte sich aufserdem ein deutlicher Einfluſs des Antiseptikums geltend. Obwohl die sehr verd. Lsgg. der Desinfektionsmittel nur kurze Zeit (30 Minuten) einwirkten, nahm die Atmungsenergie anfänglich merkbar zu, sank dann und erreichte erst nach einer gewissen Zeit wieder die normale Höhe. Die Zeit bis zum Wiedereintreten u. Atmung be-

rechnet Vf. aus seinen Verss. auf ca. $1^1/_2$—2 Tage. (Ber. Dtsch. bot. Ges. **21**. 279 bis 291. 24/6. [22/5.].) MACH.

Th. Bokorny, *Können einzelne physiologisch wichtige Aschenbestandteile des Organismus durch andere chemisch ähnliche Elemente ersetzt werden?* Schon durch LOEW, MOLISCH u. a. ist die Unersetzlichkeit des Mg durch seine Verwandten Ca, Ba, Sr für niedere Organismen, wie Pilze und Hefen, dargetan worden. Die vom Vf. angestellten Verss. mit Hefe (Best. der Trockensubstanz der entwickelten Hefen) ergaben ähnliches. Bezüglich der Entbehrlichkeit des Ca, welche A. MAYER für die Hefeernährung konstatiert hatte, weicht Vf. von dieser Ansicht etwas ab. Einige Beobachtungen weisen auch darauf hin, daſs Ca in relativ groſser Menge zur B. der Chlorophyllapparate nötig sei. — Rubidiumsalz (Sulfat) lieſs sich nicht für Kaliumsalze behufs Hefeernährung setzen; ebensowenig vermag Na für K physiologisch einzutreten; für Li hatte LOEW an Schimmelpilzen schon nachgewiesen, daſs es für K nicht einzutreten vermag.

Gegenwärtig ist man wohl kaum im stande, mehr darüber zu sagen, als daſs schon die geringste chemische Differenz genügt, um die Übernahme der physiologischen Rolle eines Elementes durch ein anderes im eigentlichen Lebensgetriebe des Protoplasmas als unmöglich erscheinen zu lassen. Das Na steht aber schon sehr weit von dem K ab. (PFLÜGERs Arch. **97**. 134—47.) PROSKAUER.

Joseph Perraud, *Beobachtungen über die zur Vernichtung des Rebenwicklers dienende „Clochage“.* Die „Clochage“ oder das Schwefeln des Weinstocks bezweckt das Abtöten der Larven des Rebenwicklers, die sich während des Winters unter den Bast verkriechen. Das Verf. besteht darin, daſs man die Weinstöcke nach dem Beschneiden mit einer Glocke aus Zink oder verzinktem Eisenblech bedeckt und unter dieser Glocke Schwefel verbrennt. Vf. hat dieses Verf., besonders die beim Verbrennen des S auftretende Temperaturerhöhung u. den Einfluſs derselben auf den Weinstock eingehend studiert. Er faſst die Resultate seiner Unterss. wie folgt zusammen. Während der vollständigen Ruheperiode der Vegetation hat das Schwefeln keinen schädlichen Einfluſs auf die Entw. des Weinstocks, wenn die Temperatur unter 70° bleibt. Vom Beginn der Saftzirkulation an bis zur Zeit kurz vor der Knospenbildung darf die Temperatur niemals 60° erreichen. Die Schwefelung muſs unterlassen werden, sobald die ersten Knospen aufgebrochen sind. Die Glocken müssen möglichst hoch sein, weil die Temperatur im oberen Teil der Glocke höher ist, als nahe am Boden. Um 20 g S verbrennen und eine für die Larven tödliche Atmosphäre erzeugen zu können, müssen die Dimensionen der Glocke so gewählt sein, daſs sie 82—125 l Luft faſst. Der S muſs langsam verbrennen, damit die Temperatur nicht zu hoch steigt. Aus dem gleichen Grunde ist ein Gasaustauch zu vermeiden (Eingraben des Glockenrandes in die Erde) und der Schwefelfaden nicht schwebend, sondern in einem Tiegel zu verbrennen. Das Schwefeln ist kurz nach einem Regen und bei Temperaturen unter 0° zu unterlassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1485—87. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

B. Issatchenko, *Einige Versuche mit Bakterienlicht.* In seiner Mitteilung über Heliotropismus im Bakterienlichte (Stzber. Akad. Wiss. Wien **101**. I. März 1902) sagt MOLISCH, daſs das vom Photobakterium erzeugte Licht stark genug sei, um positiv den Heliotropismus von Keimen verschiedener Pflanzen hervorzurufen, aber nicht ausreiche, die B. von Chlorophyll zu beeinflussen. Vf. untersuchte die Einw. des vom Photobakterium phosphoreszens erzeugten Lichtes auf die Umbildung des Protochlorophylls in Chlorophyll. Das Bakterienlicht war so stark, daſs man bei ihm im dunklen Zimmer verschiedene kleine Objekte unterscheiden konnte; sein

Spektrum war kontinuierlich von $\lambda = 0{,}46$ bis $\lambda = 0{,}55$; der hellere Teil lag zwischen $\lambda = 0{,}48$—$0{,}51$. Das Licht war grünlich. Die Intensität dieses Lichtes reichte für die Umbildung zu Chlorophyll völlig aus. Vf. zweifelt nicht, daſs diese B. ausschlieſslich von der Intensität des Lichtes abhängt; die Qualität der Strahlen, welche von den Bacillen abgegeben wird, spielt bei diesem Prozeſs keine Rolle, wenn nur diese Strahlen von genügender Stärke sind. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 497—99. 4/7. Biol. Lab. d. I. botan. Gartens. St. Petersburg.) PROSKAUER.

Ruechel u. **Spitta**, *Einige Beobachtungen über Blutgerinnung und Leukocyten.* Durch intravenöse Peptoninfektionen wird eine veränderte Verteilung der weiſsen Blutkörperchen hervorgerufen; dieselben werden in den Unterleibsorganen und in den Lungen zurückgehalten, so daſs ihre Zahl im peripheren Blute abnimmt. Einige Zeit nachher kehren sie wieder in die peripheren Gefäſse zurück und bewirken so das Bild der Leukocytose. Bei häufig wiederholten Einspritzungen kleiner Peptonmengen stellt sich nicht nur eine Immunität gegen die Peptonwirkung, sondern sogar Steigerung der Gerinnbarkeit des Blutes ein. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **49**. 285—98. 4/6. Greifswald und Tübingen. Med. Klinik.) BURIAN.

Joseph H. Pratt, *Beobachtungen über die Gerinnbarkeit des Bluts und die Blutplättchen.* Bei Einführung von Pepton in den Kreislauf des Hundes verschwinden gleichzeitig mit dem Eintritt der Ungerinnbarkeit und mit der Abnahme der Leukocyten (vgl. vorst. Ref.) auch die Blutplättchen alsbald vollständig. Wahrscheinlich handelt es sich hier gleichfalls nur um eine vorübergehende Zurückhaltung, da die Plättchen kurze Zeit nachher sich im Blute der peripheren Kapillaren wieder vorfinden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **49**. 299—306. 4/6. Tübingen. Med. Klinik.) BURIAN.

Albion Walter Hewlett, *Über die Einwirkung des Peptonblutes auf Hämolyse und Baktericidie. Bemerkungen über die Gerinnbarkeit des Blutes.* Das Plasma von Hundeblut, das infolge von Peptoninjektion ungerinnbar geworden ist, zeigt ausnahmslos schwächere hämolytische Eigenschaften, als Hundeblutserum. Die bakteriolytische Wirkung des Peptonplasmas kann dagegen der des Serums unter Umständen nahezu gleich sein; nur nach sehr schweren tödlich verlaufenden Vergiftungen wurde sie beinahe vollständig vermiſst. Stellt man Blutplasma ohne Zuhilfenahme von Pepton dar, so läſst sich feststellen, daſs die baktericiden u. hämolytisch wirkenden Stoffe des Serums bereits im Plasma vorhanden sind. Näheres siehe im Original, in welchem sich auch Bemerkungen über die Theorie der Blutgerinnung finden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **49**. 307—24. 4/6. Tübingen. Med. Klinik.) BURIAN.

M. Hénocque, *Höheneinfluſs auf die Dauer der Reduktion des Oxyhämoglobins beim Menschen.* An der Hand einer groſsen Reihe spektrophotometrischer Blutunters. auf den Bergen der Mont Blancgruppe zeigt Vf., daſs der Aufenthalt in Höhen von 1000—2000 m eine Verlangsamung der Oxyhämoglobinreduktion zufolge hat. Vf. weist sodann auf die therapeutischen Gesichtspunkte der Höhenklimahygiene hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1629—31.) NEUBERG.

Otto v. Fürth, *Zur Kenntnis des Suprarenins (Adrenalins).* Die vom Vf. (vgl. Ztschr. physiol. Ch. **24**. 142; **26**. 15; **29**. 106; Btrg. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 243; C. **98**. I. 66; II. 1182; **1900**. I. 729; **1901**. II. 1026) „Suprarenin", von TAKAMINE (Americ. Journ. Pharm. **73**. 523; C. **1901**. II. 1354) „Adrenalin" genannte blutdrucksteigernde Substanz des Nebennierenextrakts ist bereits Gegenstand ver-

schiedener Unterss. gewesen, doch weichen die bisher gewonnenen Resultate noch in manchen Punkten, insbesondere auch, was die Zus. des Suprarenins angeht, wesentlich voneinander ab. Nachdem durch Überführung der vom Vf. seiner Zeit dargestellten Fe-Verb. des Suprarenins in das kristallinische Prod. TAKAMINEs die Identität des *Suprarenins* mit dem Adrenalin festgestellt war, erwies sich für die Darst. dieses Körpers ein auf dem Prinzip von TAKAMINE und ALDRICH (Americ. Journ. Physiol. 5. 457 [1901]) basierendes Verf. als das geeignetste: Man kocht die zerkleinerten Nebennieren mit angesäuertem W. unter Zusatz von etwas Zinkstaub wiederholt aus, filtriert, engt im Vakuum unter Durchleiten von CO_2 bei etwa 50° ein, fällt mit CH_3OH und versetzt, solange noch ein Nd. entsteht, mit neutralem Pt-Acetat; die durch H_2S entbleite Fl. wird im Vakuum unter Durchleiten von CO_2 eingeengt, die Kristallisation des Suprarenins durch Zusatz von konz. NH_3 eingeleitet, die ausgeschiedene Substanz auf einem Saugfilter gesammelt, mit W., A. u. Ä. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 bei Zimmertemperatur getrocknet. Für analytische Zwecke wurde das auf diesem Wege als lichtbraunes, aus mkr. Kristalldrusen zusammengesetztes Pulver erhaltene Präparat durch Lösen in verd. HCl u. Fällen mit NH_3 fünf- bis sechsmal umkristallisiert; es gelang so, das Suprarenin in Gestalt eines schneeweifsen, völlig aschefreien, körnigen Pulvers zu gewinnen. — Aus 100 Stück Rindsnebennieren resultierten im Durchschnitt 1,13 g Suprarenin. Durch zahlreiche Analysen und durch die Molekulargewichtsbest. eines Benzolsulfoderivats (s. u.) wurde ermittelt, dafs als wahrscheinlichste Bruttoformel des Suprarenins die von ALDRICH aufgestellte Formel $C_9H_{13}O_3N$ zu betrachten ist; aus Bestst. nach HERZIG-MEYER ergab sich ferner, dafs das Suprarenin keine Methoxylgruppe, wohl aber eine NCH_3-Gruppe enthält. — Bei längerem Aufbewahren zers. sich Suprarenin unter Abgabe flüchtiger, basischer Substanzen; die Art der Zers. wird durch Temperatur, Feuchtigkeit und sonstige Beimengungen stark beeinflufst. — Erhitzt man Suprarenin mit Mineralsäuren, so treten unter partieller Abspaltung des N als Methylamin ähnliche Zerss. ein, offenbar Spaltungs- und Kondensationsprozesse mehr oder minder komplizierter Art; durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150° wurde ein dunkelrotes Kondensationsprod. gewonnen, dessen Zus. annähernd der Formel $C_{35}H_{35}O_{11}N_3$ entsprach, u. welches allem Anschein nach aus dem Suprarenin unter Austritt von Methylamin und unter Übergang zahlreicher einfacher Bindungen der hydrierten Kerne in doppelte Bindungen hervorgeht. — Das von ABEL (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 318; C. **99**. II. 882) beschriebene *Epinephrin*, $C_{17}H_{15}O_4N$, dürfte gleichfalls ein Kondensationsprod. darstellen, welches vielleicht aus 2 Mol. Seprarenin unter Austritt von 1 Mol. CH_3NH_2 und 2 Mol. H_2O gebildet wird.

Mit Benzolsulfochlorid liefert Suprarenin ein Benzolsulfoprod. von der Zus. $C_9H_{10}O_3N(C_6H_5SO_2)_3$, lichtbraunes Pulver, unl. in W. und verd. SS. und Alkalien, zl. in A., Ä., sll. in Chlf. und Eg.; durch Kochen mit konz. HNO_3 u. H_2SO_4 wird dasselbe in eine *Verbindung* $C_9H_7O_7N(C_6H_5SO_2)_2$ übergeführt, die ein weifses Pulver bildet und beim Kochen mit NaOH eine kirschrot gefärbte Lsg. liefert. — Mit Benzoesäureanhydrid reagiert Suprarenin bei 300—350° unter Bildung einer *Verbindung* von der Zus. $C_{34}H_{35}O_7N_3(COC_6H_5)_3$, harte, körnige M., ll. in A., Chlf., wl. in PAe. — Mit CH_3J verbindet sich Suprarenin zu einem öligen, jodhaltigen Körper, der in h. W. wl., in k. W. kaum l. ist und in wss. Lsg. durch $AgNO_3$ bei Ggw. von Essigsäure nicht gefällt wird; fügt man aber zu der wss. Lsg. NH_3 oder HNO_3, so erfolgt sofort eine Ausscheidung von AgJ. — Bei energischer Oxydation des Suprarenins mit H_2O_2 oder $KMnO_4$ entsteht Oxalsäure, sonstige charakteristische Oxydationsprodd. konnten nicht isoliert werden. — Kocht man Suprarenin mit 10%ig. NaOH, so erfolgt eine Elimination von H-Atomen, und man erhält ein tiefbraunes Prod., dessen Zus. annähernd der Formel $C_9H_9O_3N$ entspricht, daneben

wird wiederum N in Form einer flüchtigen Base abgespalten; beim Schmelzen des Suprarenins mit festem Ätzkali liefs sich die B. von Protokatechusäure nachweisen. — Unter Berücksichtigung des gesamten bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials dürfte es gestattet sein, die Formel des Suprarenins in den Ausdruck $[(CH_3)NC_2H\cdot(OH)]C_6H_3(OH)_2$ aufzulösen. (Monatshefte f. Chemie **24**. 261—90. 12/6. [5/3.*] Strafsburg i. E. Physiol.-chem. Inst.) HENLE.

John J. Abel, *Weitere Mitteilungen über das Epinephrin.* Es ist dem Vf. gelungen, die blutdrucksteigernde Substanz der Nebennieren analysenrein zu erhalten und gleichzeitig die Beziehungen von FÜRTHs *Suprarenin* und insbesondere von TAKAMINEs kristallisiertem *Adrenalin* zu seinem alkaloidartigen „*Epinephrin*" aufzuklären. Vf. führt zunächst zwei Methoden zur Reindarst. des blutdrucksteigernden Stoffes an. Die erste Methode besteht in der Ausfällung der Substanz mit ammoniakalischer $ZnCl_2$-Lsg. und Entfernung des Zinks mit H_2S; die zweite, einfachere und ergiebigere Methode ist folgende: man extrahiert den Nebennierenbrei in der Kälte mehrmals mit alkoh. Trichloressigsäurelsg. unter kräftigem Umschütteln, filtriert die Auszüge nach mehrstündigem Stehen ab und trägt in das unter vermindertem Druck eingeengte und hierauf durch abermaliges Filtrieren geklärte Filtrat Ammoniak ein, wobei sich die Substanz kristallinisch abscheidet. Zur Entfernung anhaftender anorganischer Verunreinigungen empfiehlt es sich, das Prod. mit wenig wss. Oxalsäurelsg. anzurühren und das Gemenge mit A.-Ä. zu versetzen, sodann den ungel. Rückstand in Trichloressigsäure zu lösen und portionenweise A. und hierauf Ä. hinzuzufügen. Die wirksame Substanz ist im A.-Ä. enthalten und kann daraus mit Ammoniak ausgefällt werden.

Der so dargestellte kristallinische Körper hat die Zus. $C_{10}H_{13}O_3N\cdot{}^1/_2H_2O$. Die gleiche Verb. läfst sich durch das oben beschriebene Reinigungsverf. auch aus TAKAMINEs Adrenalin, resp. aus ARMOURs Suprarenalin isolieren. Die Überführung des kristallinischen Prod. in die vom Vf. früher (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 105; C. **99**. II. 882) unter dem Namen Epinephrin beschriebene alkaloidartige Substanz gelingt auf verschiedenen Wegen, z. B. durch Benzoylierung u. nachfolgende partielle Verseifung, Lösen in konz HCl oder starker H_2SO_4, Erhitzen im Vakuum auf 117° etc. Das geeignetste Verf. besteht darin, dafs man den kristallinischen Körper in etwas 95—96%ig. H_2SO_4 löst, nach einigem Stehen die Lsg. in A. einträgt und das ausgefällte amorphe Prod. aus W. mit A. umfällt. Die Zus. des so gewonnenen Sulfats ist: $(C_{10}H_{13}O_3N)_2H_2SO_4$. Der Übergang der kristallinischen Substanz $C_{10}H_{13}O_3N\cdot{}^1/_2H_2O$ in die alkaloidartige $C_{10}H_{13}O_3N$ beruht also auf Wasserabspaltung. Vf. schlägt deshalb vor, die kristallisierte Verb. *Epinephrinhydrat*, die alkaloidartige *Epinephrin* zu nennen. Spaltungsverss. sind noch im Gange. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1839—47. 20/6. Baltimore. Pharm. Inst. d. JOHNS HOPKINS Univ.) BURIAN.

Cadéac u. **Maignon**, *Über die Bildung von Traubenzucker durch die tierischen Gewebe.* Die Vff. stellten fest, dafs normalerweise alle Organe und Gewebe des Pferdes wie des Hundes kleine Mengen Traubenzucker einschliefsen, dessen B. bei kurzem Verweilen unter Luftabschluſs fortbesteht. Bei längerer Atemnot verschwindet dagegen der vorgebildete wie neu erzeugte Zucker. Die Fähigkeit dieser Traubenzuckerbildung beruht auf der Tätigkeit des lebenden Protoplasmas, da sie durch Einw. von sd. W. vernichtet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1682 bis 1684.) NEUBERG.

C. Viguier, *Die Einwirkung von Kohlensäure auf die Eier der Echinodermen.* Vf. wendet sich gegen die Behauptung von DELAGE, dafs die Wirkung von CO_2 auf die Parthenogenese der Seeigeleier in einer momentanen Vergiftung beruhe; er

zeigt, dafs der Einfluſs der CO_2 bald hemmend, bald fördernd und ebenso wenig erklärlich ist, als der einer ganzen Reihe anderer Agenzien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1687—90.) NEUBERG.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Carlo Parenti, *Experimenteller Beitrag zum Studium der Brotgärung.* Um zur Aufklärung dieses Gärungsvorganges beizutragen, hat Vf. in verschiedenen Mehlen, bezw. in den daraus gewonnenen Gärteigen unter möglichst gleichen Bedingungen den Gehalt an *Stärke*, *Dextrin* und *reduzierenden Zuckern* bestimmt. Die Analysen ergaben folgende Zahlen in %, bezogen auf die Trockensubstanz:

Bestandteile	I.		II.		III.		IV.	
	Mehl	Teig	Mehl	Teig	Mehl	Teig	Mehl	Teig
Stärke	74,66	74,48	76,36	75,14	77,30	77,44	75,82	76,37
Dextrin, bezw. durch A. fällbare Stoffe . . .	2,86	4,12	3,02	4,32	2,77	3,99	2,80	4,15
Reduzierender Zucker .	2,25	0,24	2,55	—	2,11	Spur.	2,32	0,29

Auf Grund seiner Verss. stimmt Vf. BOUTROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **113**. 203) bei, dafs die Brotgärung im wesentlichen in der alkoh. Gärung des im Mehl präexistierenden Zuckers durch die Hefe besteht. Dazu kommt noch eine Umwandlung des Glutins in l. albuminoide Stoffe, doch wird diese Umwandlung nach Vf., entgegen BOUTROUX, nicht durch die Hefe, sondern durch irgend ein im Mehl vorhandenes Ferment bedingt. Stärke und Dextrin erleiden während der Gärung keine Veränderung. (Boll. Chim. Farm. **42**. 353—57. Juni 1903. [Novembr. 1902.] Bologna. Chem.-pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Lab.) ROTH.

L. Budinoff, *Die Mikroorganismen der Schwarzbrotgärung.* Vf. kam bei seinen Unterss. zu anderen Resultaten als HOLLIGER (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **9**. 305; C. **1902**. II. 1335), was sich wohl durch den Umstand erklären läfst, dafs Vf. mit russischem Brote arbeitete. Es fanden sich im Sauerteig Mikroben aus der Gruppe der peptonisierenden Stäbchen, der Gärungshefen, Milchsäurefermente u. Essigsäurefermente (Bac. aceticus Petersii); letztere waren im frisch zubereiteten Sauerteig nicht vorhanden. Es gehen im sauren Teige A.-, Milchsäure-, Essigsäuregärung u. Peptonisierung vor sich. Die Sauerteigflora ist aber keine beständige. Die Peptonisierung macht den dichten Roggenmehlteig beweglicher u. der Einw. der sich bildenden Gase zugänglich. Vf. wollte mit den isolierten Mikroben Verss. an sterilisierten Mehlen anstellen, um deren Wirkung kennen zu lernen. Die Sterilisierung des Mehles mit Ä. gelingt nicht, wohl aber mit überhitztem Wasserdampf von 2 Atm., wobei es physikalisch und chemisch verändert wird. Ein derartiges Mehl eignet sich aber zu Verss. erwähnter Art nicht. Daher benutzte Vf. nicht sterilisiertes Mehl u. erzeugte mit Hilfe der isolierten Mikroben dieselben Erscheinungen wie mit Sauerteig, während das gleiche Mehl mit W. angerührt für sich ohne Zusatz der Reinkulturen bei 37° in Fäulnis überging. (Centr.-Bl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. **10**. 458—63. Moskau. Lab. bakter.-agronom. Stat. Kais. Russ. Akklimationsges. f. Pflanzen u. Tiere.) PROSKAUER.

J. M. Guillon, *Über die dunkle Färbung, welche die mit Schwefel versetzten Kupferbrühen annehmen, wenn sie nicht sogleich nach ihrer Herstellung benutzt werden.* Wird die zur gemeinsamen Bekämpfung des Oidium u. Mehltaus dienende, Kupfer-

sulfat und S enthaltende Brühe (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 261; C. **1902**. II. 659) nicht sofort gebraucht, so nimmt sie unter dem Einfluſs der sommerlichen Temperatur eine dunkle bis schwärzliche Farbe an. Durch Laboratoriumsverss. hat Vf. nun festgestellt, daſs eine derartige, schwarz gewordene Brühe zwar ihre Wirkung gegen die erwähnten Krankheiten des Weinstocks nicht verloren hat, daſs sie aber weniger gut anhaftet, als eine frisch bereitete. Aus letzterem Grunde sollten also die Schwefelbrühen sofort nach ihrer Bereitung verbraucht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1483—84. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Karl Wittmann, *Über Verunreinigung von Brunnenwässern.* Eine plötzlich auftretende u. andauernde Verunreinigung einiger benachbarter, sonst gutes Trinkwasser liefernder Brunnen konnte bei näherer Unters. darauf zurückgeführt werden, daſs das von einem in einiger Entfernung angelegten Schneeablagerungsplatze stammende Schmelzwasser, das durch den Straſsenkot stark verunreinigt war, in die Brunnen gelangte, da es vermutlich auf eine undurchlässige Bodenschicht gestoſsen war. Es empfiehlt sich daher, die bei der Straſsenräumung erhaltenen Schneemassen an Orte zu bringen, die von menschlichen Wohnstätten genügend weit entfernt sind. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **6**. 586—89. Juni. Graz. Landw.-Chem. Landes-Vers.-Stat.) MACH.

J. L. Breton, *Über den Ersatz der Bleiweiſsanstriche durch Zinkweiſsanstriche.* Vf. hat Bleiweiſs-, Zinkweiſs- und Lithoponanstriche miteinander in Bezug auf Widerstandsfähigkeit und Deckkraft verglichen und gefunden, daſs die Zinkweiſsanstriche den mit Bleiweiſs hergestellten überlegen sind. Da auſserdem die frischen Bleiweiſsanstriche bleihaltige Ausdünstungen entwickeln, die zu schweren Krankheitserscheinungen Veranlassung geben können, so dürfte sowohl vom rein technischen, wie vom hygienischen Standpunkt aus der Ersatz der Bleiweiſsanstriche durch Zinkweiſsanstriche nachdrücklich zu empfehlen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1446—47. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Rubner, *Über den Wert der Milch als Nahrungsmittel u. über die Gewinnung gesunder Milch.* Für den Erwachsenen eignen sich weder die Milch, noch die Milchprodd. als ausschlieſsliche Kost, aber sie haben einen sehr groſsen Wert insofern, als sie einerseits Mittel bilden, die fettarme, vegetabilische Kost mit einem in der Kochkunst mannigfach verwertbaren Fett zu versehen, den Eiweiſsreichtum zu heben und ein Nahrungsmittel, wie den Käse, zu liefern, welches durch den ausgeprägten Geschmack den Genuſs einer sonst allzu reizlosen Kost erhöht. Für die Beurteilung des Nährwertes der Milch kommen auch noch die Mineralsubstanzen in Betracht. — Weiter wird die Qualität der Handelsmilch behandelt, dann die spontane Verderbnis, welche man durch Gefrierenlassen, Beseitigen ihres Schmutzgehaltes, Erhitzen, Eindicken u. dgl. m. zu verhüten bestrebt ist. Die Konservierung der Milch durch Zusätze wird vom hygienischen Standpunkte zu verwerfen sein. Schlieſslich wird die Milch als Krankheitserreger, sowie die Verhütung der Milchverschmutzung, der Infektion u. der gesundheitsschädigenden Eigenschaften im Vortrage erörtert. (Milch-Ztg. **32**. 310—12. 322—24. 340—41. 355—56. 372—73. Mai u. Juni. [4/5.*] Berlin. Vortrag in Hamburg.) PROSKAUER.

C. Knoch, *Die Magermilchverwertung.* Vf. gibt an der Hand der Patentliteratur eine kritische Übersicht über die bisher zur Verwertung der Magermilch gemachten Verss. Das Problem eines Massenverbrauchs von Magermilch würde gelöst sein,

wen es gelänge, unverändertes Milchkaseïn in trockner Form zu gewinnen und das Kaseïn in seiner ursprünglichen Form dem Gebäck einzuverleiben. (Milch-Ztg. **32**. 385—87. 20/6. und 404—6. 27/6.) Woy.

A. Beythien und **W. Hinterskirch**, *Neuere Fleischkonservierungsmittel.* Ein Präparat bestand aus 50% Salpeter, 43% Kochsalz und 7% Milchzucker. Vff. halten dieses Präparat für unstatthaft, sobald, was bisweilen vorkommt, natriumdicarbonathaltiger Milchzucker verwendet werden würde. Ein anderes Präparat enthielt 82,5% NaCl, 15,4% Na-Benzoat, 1,2% Ca-Benzoat. Die Zulässigkeit dieses Präparates ist nach der Fassung des § 21 des Schlachtvieh- und Fleischbeschaugesetzes zw eifelhaft. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 498—99. 1/6. Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) Woy.

Ferruccio Bimbi, *Künstlicher Pfeffer in Körnern.* (Giorn. Farm. Chim. **52**. 49—52. — C. **1902**. II. 1271.) Roth.

Pharmazeutische Chemie.

Adrian, *Über die konservierende Einwirkung des Alkohols auf Chloroform.* Um den Einfluſs des Äthylalkohols auf die Haltbarkeit des Chlf. zu studieren, hat Vf. vier Sorten Chlf. von verschiedenem Reinheitsgrade, u. zwar: 1. Chlf. aus Chloralhydrat, 2. durch Kristallisation gereinigtes Chlf., 3. ein mehrmals rektifiziertes Handelsprod., 4. das einfache Destillationsprod. des Handels, für sich und mit A. versetzt, in weiſsen Gläsern 2 Jahre lang unter der Einw. des Sonnenlichtes aufbewahrt und in gewissen Zwischenräumen miteinander verglichen. Die Resultate seiner Unterss. waren folgende: 1. Die alkoholfreien Proben enthielten nach drei Monaten sämtlich HCl und $COCl_2$; nach Verlauf eines Jahres betrug die Menge dieser Zersetzungsprodd. etwa 1%. — 2. Von den alkoholhaltigen Proben zeigte nur Nr. 4 eine geringe Menge (0,1—0,4%) freier HCl. — 3. Nach einem Jahre war in den alkoholhaltigen Proben noch keine Spur $COCl_2$ nachweisbar. — Der A. verhindert die Zers. des Chlf. nicht völlig, sondern verlangsamt sie nur; er bildet mit freiwerdendem Cl in statu nascendi unschädliche Chlorderivate, aber keine HCl u. kein $COCl_2$. Ein Zusatz von 1% A. zu reinem Chlf. wird meistens zur Bindung des entstehenden freien Cl ausreichen. (Vortrag in der Soc. de thérap. am 13/5.; Apoth.-Ztg. **18**. 430—31. 24/6.) Düsterbehn.

Martin I. Wilbert, *Handelsaloe.* Der Aufsatz behandelt die Geschichte, Botanik, Chemie, die Identitätsrkk. und Verfälschungen der verschiedenen Aloesorten, sowie den Handel der Vereinigten Staaten in diesen Prodd. Vf. ist der Ansicht, daſs heute reine Prodd. in genügender Menge auf den Markt kommen, um den Artikel „Aloe purificata" der U. S. Pharmakopöe entbehren zu können. Als zulässige Pharmakopöeware bezeichnet er solche Aloe, die nicht mehr als 10% W. und 3,5% Asche enthält, in 50%ig. A., offizineller Essigsäure und 1%ig. NH_3 nahezu völlig l. ist, die Bornträgersche Emodinrk. gibt und frei von Natalaloe ist. Letztere Aloe gibt sich durch das Auftreten einer blauen Farbe zu erkennen, wenn die Oberfläche einer Mischung von Aloe mit konz. H_2SO_4 von Salpetersäuredämpfen getroffen wird. (Amer. J. Pharm. **75**. 201—14. Mai. 264—73. Juni. Philadelphia. German Hospital.) Düsterbehn.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Jodeugenol*, dargestellt durch Einw. von Jod auf Eugenol in alkal. Lsg., gelbliches Pulver, F. 78° unter Jodentw., unl. in W., wl. in A., l. in Ä., fetten Ölen und Natronlauge, ist nach

LIOTARD ein kräftigeres Desinfiziens als das Aristol. — *Mentholum camphoricum, Kampfersäurementhylester*, weiße, in W., Chlf., CS_2 unl., in A., Ä. und fetten Ölen l. M., F. 86°, beständig gegen k. W., zers. sich mit h. W. unter Mentholentw., eignet sich nach LIOTARD zur Behandlung der Tuberkulose. — *Pollantin* heißt das von DUNBAR zuerst dargestellte Serum gegen Heufieber (C. **1903**. I. 1039). — *Narkotil* ist ein in England gebräuchlicher Name für Methylenchlorid. — *Ronozolsalze* nennt VOSWINKEL die K-, Na-. Hg- u. Zn-Salze der Dijod-p-phenolsulfosäure, die in Zus. und Wirkung den bekannten Sozojodolsalzen entsprechen. — *Styptol* ist das neutrale phtalsaure Salz des Cotarnins, ein gelbes, in W. sll., mikrokristallinisches Pulver, welches nach R. KATZ wie das salzsaure Salz blutstillend wirkt. (Pharm. Ztg. **48**. 487. 17/6. 495. 20/6. 513. 27/6.) DÜSTERBEHN.

Anton Altan, *Über die Kerner-Wellersche Probe zur Prüfung des offizinellen Chininsulfats auf Nebenalkaloide.* Um bei der Ausführung der KERNER-WELLERschen Probe genaue und übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es notwendig, gewisse Punkte äußerst genau zu beachten. Die Hauptfehlerquellen der Probe sind Schwankungen im Wassergehalt des zu prüfenden Chininsulfats, in der D. des als Titerfl. dienenden NH_3 und in der Temperatur des NH_3 u. der zu titrierenden Fl. Vf. hat sich mit diesen drei Punkten eingehend beschäftigt und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Bei der Ausführung der Probe ist zuerst der Wassergehalt des Chininsulfats zu bestimmen. Ist er ein n. — ungefähr 15% —, so genügt es, das Salz 2 Stdn. bei 40—50° zu trocknen, davon 2 g abzuwägen und weiter nach Vorschrift zu verfahren. Durch das zweistündige Trocknen wird der Wassergehalt auf 4,6—5% = 2 Mol. verringert und damit das in der Vorschrift geforderte vollständige Verwittern des Sulfats erzielt. Ist das Chininsulfat dagegen schon teilweise verwittert, so ist eine genau abgewogene Menge Salz so lange bei 40—50° zu trocknen, bis der Wassergehalt nur noch 4,6—5% beträgt. — 2. Die D. des NH_3 ist genau mittels des Pyknometers oder der WESTPHALschen Wage zu bestimmen. — 3. Wenn die Temperatur des Filtrats, wie auch des NH_3 während und nach Beendigung der Probe mehr als 15° beträgt, so sind für je 1° über 15° als Korrektur 0,5 ccm von den verbrauchten ccm NH_3 in Abzug zu bringen. — 4. Es empfiehlt sich, den Maximalammoniakverbrauch auf 4,5 (anstatt 4) ccm festzusetzen, um die durch die Absorptionsfähigkeit des Filtrierpapiers für Chininsulfat mitunter bedingten Fehler auszugleichen. (Apoth.-Ztg. **18**. 439—41. 27/6. Bukarest.) DÜSTERBEHN.

Carl Arnold und **Curt Mentzel**, *Zur Untersuchung von Kresolseifenölen.* Erwiderung auf die letzte Publikation SCHMATOLLAS (S. 138). (Pharm. Ztg. **48**. 507. 24/6. Hannover. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Otto Schmatolla, *Über eine Trennung von Seifen, Kohlenwasserstoffen und Kresolen.* Bei der Wertbest. der Kresolseifenlsgg. sind die jetzt üblichen Destillationsmethoden sehr ungenau. Vf. bedient sich daher eines neuen Prüfungsganges. Er zers. eine bestimmte Menge der Kresolseifenlsg. mit verd. H_2SO_4 und gibt eine der auszuscheidenden Kresolfettsäuremenge etwa gleiche Menge PAe. zu. War die zugesetzte Menge PAe. dem Gewichte oder Vol. nach bekannt, so ist die ausgeschiedene Kresolfettsäuremenge nach allgemeinen Regeln leicht zu finden. Aus einem bestimmten Teile der PAe.-Schicht mit bekanntem Gehalt an Kresolfettsäuregemisch wird nun im Wasserbade unter Zusatz von Ä. der PAe. vertrieben, der Rückstand mit A. bis zur hellfarbigen Lsg. verd. u. die Fettsäuren, Phenolphtaleïn als Indikator, titriert, welche unter Annahme eines Mittelwertes berechnet werden.

In der Lsg. finden sich in der Regel noch 0,2—1,5% KW-stoffe. Zu ihrer Best. wird eine neue Menge Kresolseifenlsg. mit genau dem gleichen Vol. 15%ig.

KOH gemischt u. 2—3 mal mit je $1^1/_2$ Tln. PAe. auf 1 Tl. Kresolseifenlsg. kräftig geschüttelt. Die vereinigten PAe.-Auszüge werden ohne Filtration mit etwa dem gleichen Vol. 3%igen KOH einmal gewaschen und bei gelinder Temperatur unter Zusatz von Ä. verdunstet. Als Rückstand verbleiben die KW-stoffe der Kresolseifenlsg., welche gewogen und vom obigen Rest abgezogen werden, der nunmehr das Kresol ergibt.

Zur Best. des Gesamtalkaligehaltes wird eine gewogene Menge Kresolseifenlsg., Methylorange als Indikator, direkt mit einer starken n. S. bis zur Rotfärbung titriert. Will man das verwendete Fett identifizieren, so schüttelt man das ausgeschiedene Kresolfettsäuregemisch unter Zusatz von wenig PAe. u. Ä. wiederholt mit einer NaCl-haltigen 5—10%igen KOH. Die Fettsäuren werden hierbei ohne den geringsten Kresolgeruch erhalten u. zeigen ihre normalen Jod- u. Verseifungszahlen. (Chem.-Ztg. **27**. 634. 24/6.) Woy.

E. Léger, *Über die Untersuchung einfacher Drogen. — Opium.* Vf. gibt Abänderungen des Verf. von Loof (Apoth.-Ztg. **11**. 192; C. **96**. I. 1033) an. 6 g gepulvertes und bei 60° getrocknetes Opium werden mit 48 ccm einer 2%igen wss. Lsg. von Natriumsalicylat 5 Min. geschüttelt u. 1 Stde. lang — unter bisweiligem Schütteln — zusammen belassen; dann wird das Gemenge auf einem Tuche ausgepreſst und die Fl. filtriert. Von dem klaren Filtrate werden 36 ccm mit 4 ccm Ä. und 1 g offizinellem NH_3 10 Min. geschüttelt und 24 Stdn. der Ruhe überlassen, wobei sich das Morphin ausscheidet, das Vf. auf ein gewogenes Filter spült. Sobald dasselbe bei 100° getrocknet ist, wird es noch mit Bzn. gewaschen und wieder bei 100° getrocknet.

Vf. gibt die Gründe für die Fehlerquellen, welche den einzelnen Methoden der Morphinbestimmung im Opium anhängen, und die Vorsichtsmaſsregeln, die zur Erzielung guter Resultate erforderlich sind, an. (J. Pharm. Chim. [6] **17**. 553 bis 560. 15/6.) Proskauer.

Mineralogische und geologische Chemie.

Octave Le Comte, *Die Sandrose.* Dieses Mineral kommt in Südalgier und besonders in den Dünen von Südwest El Golea vor, wo man es in einzelnen Stücken schon in geringer Tiefe findet. Es besteht aus platt gedrückten, linsenförmigen, runzeligen und rötlichen Scheibchen, die zu den sonderbarsten Formen zusammengefügt sind. Der Analyse zufolge enthält das Mineral 62,96% $CaSO_4 + 2H_2O$, 1,17% $Al_2(SO_4)_3$, 5,66% $Al_2(SiO_3)_3$, 26,20% SiO_2, 4% Fe_2O_3, 0,01% NaCl und Spuren von MgO. (J. Pharm. Chim. [6] **17**. 560—61. 15/6.) Proskauer.

W. E. Ford, *Über die chemische Zusammensetzung des Dumortierits.* (Z. Kristall. **37**. 417—21. — C. **1903**. I. 597.) Etzold.

C. Palache und **F. R. Fraprie**, *Babingtonit von Sommerville, Mass.* Das Mineral findet sich in Adern und Nestern, die hauptsächlich aus Prehnit bestehen und eine Diabasbank durchsetzen. Begleiter sind auſser Prehnit Quarz, Epidot, Pyrit, Chlorit, Feldspat, Kalkspat, Laumontit, Stilbit, Chalkodit, Chabasit und Melanolith. Der schwarze, stark glasglänzende, leicht verwitternde Babingtonit bildet selten über 2—3 mm groſse, oft rundum ausgebildete Kristalle oder körnige MM. in und auf dem Prehnit. An den Kristallen wurde ein groſse Zahl neuer Flächen bestimmt. Die unten angegebene Analyse entspricht einem Babingtonit mit etwas weniger Mn u. viel mehr Al als gewöhnlich, sie kann durch die Formel

$(Ca, Fe, Mn)SiO_3 \cdot (Fe, Al)_2(SiO_3)_3$ ausgedrückt werden, in der die zwei anwesenden Moleküle im Verhältnis $5^3/_4 : 1$ stehen:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	$(K, Na)_2O$	H_2O	Summe
52,25	0,18	5,27	7,49	11,05	1,94	20,36	0,46	0,22	0,29	99,51.

In einem Anhang werden kristallographische Angaben über den Barbingtonit von Athol, Mass., gemacht. (Z. Kristall. **37**. 422—32.) ETZOLD.

E. Weinschenk, *Über den Breislakit.* Vf. untersuchte den Breislakit vom Monte Olibano bei Pozzuoli, den WICHMANN für Fayalit erklärt hat, erneut und kommt zu dem Schlufs, dafs derselbe *Liëvrit* ist, auf welche Möglichkeit auch schon WICHMANN hingewiesen hat. In den Drusenräumen der trachytischen Lava lassen sich 2 Generationen von Mineralien unterscheiden, eine ältere, aus einschlufsfreien, wohlgebildeten Kristallen von Fayalit, Hornblende, Sanidin u. Sodalith bestehende und eine jüngere, Zeichen von überhasteter Kristallisation aufweisende, bei der der wollige Liëvrit vorherrscht und der aufserdem Hornblende, Augit, Magneteisen, Melilith, Mikrosommit, Sanidin, Sodalith und Apatit (alle diese mit massenhaften Liëvriteinschlüssen und in schlechten Kristallen) angehören. (Z. Kristall. **37**. 442 bis 449.) ETZOLD.

G. Fels, *Ein Anorthitauswürfling von der Insel St. Christopher.* Der Auswürfling ist ein festgefügtes Aggregat von Anorthit, schwarzer Hornblende und Hypersthen in gleicher Ausbildung wie beim Laacher V. Daneben ist Magnetit und wenig Olivin vorhanden. Der *Anorthit* hat Zus. 1. (D^{18}. 2,73), der *Hypersthen* 2. (D^{16}. 3,45) und die *Hornblende* 3. (D^{17}. 3,17).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	Summe
1.	44,17	35,06	—	—	0,58	18,84	0,57	0,43	1,21	0,59	101,45
2.	50,54	3,94	0,90	—	17,08	1,82	25,71	0,55	0,79	—	101,33
3.	43,26	13,15	2,27	0,29	10,50	12,11	15,06	0,57	3,49	0,21	100,91.

(Z. Kristall. **37**. 450—60.) ETZOLD.

B. J. Harrington, *Zusammensetzung einiger Canadischer Amphibole.* Rotbraune, ungewöhnlich stark durchscheinende Hornblende von Grenville, Provinz Quebek, hatte D^{15}. 3,110 und Härte 6 oder etwas darüber. In der Zus. I. fällt der hohe F-Gehalt auf, der in einer anderen Probe sogar auf 2,93 stieg. — Die Hornblende aus dem Essexit von Montreal hatte $D^{17,5}$. 3,159, Härte 5—6 u. prismatische Spaltbarkeit. Zus. II.:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
I.	45,50	0,68	12,25	0,28	0,75	0,11	13,31	20,63
II.	39,23	4,53	14,38	2,92	8,56	0,65	11,70	13,01

	Na_2O	K_2O	H_2O	F	Summe	O = F	Summe
I.	2,76	1,76	0,40	2,80	101,23	1,17	100,06
II.	3,05	0,98	0,36	—	99,37.		

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **15**. 392—94.) ETZOLD.

F. W. Clarke, *Ein Pseudoserpentin aus Stevens County, Washington.* Das stockförmig aufsetzende Gestein sieht gelblichgrün und wie ein gewöhnlicher Serpentin aus. Durch mikroskopische und partielle chemische Unters. ergab sich jedoch folgende ungewöhnliche mineralische Zus.: 5% Hydromagnesit, 14% Chlorit, 20,0% Serpentin, 60% Brucit, 1% Wasser. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **15**. 397—98.) ETZOLD.

G. Gürich, *Zur Genese der oberschlesischen Erzlagerstätten.* Vf. stimmt mit BEYSCHLAG darin überein, dafs die Dolomitbildung und die Erzbildung unter den gleichen Umständen vor sich gegangen sind, ersterer ist aber der Ansicht, dafs sich die erforderlichen Lagg. im Triasmeer befunden haben, während letzterer dieselben auf Klüften emporsteigen läfst (Syngenese bezw. Epigenese). (Zeitschr. f. prakt. Geologie **11**. 202—5.) ETZOLD.

F. Hoppe, *Das Blei- und Zinkerzfeld bei Lintorf am Rhein.* Das Erzfeld, dessen Abbau vor einigen Monaten eingestellt wurde, liegt 14 km nördlich von Düsseldorf und ist 2930 ha groſs. Man baute besonders auf zwei, sich weit erstreckenden Gängen, dem Georg- und dem Friedrichgang. Dieselben waren erfüllt mit einem breccienartigen Gemenge von Nebengestein (Kohlenkalk, überlagert von Kiesel-, Alaun- nnd Tonschiefer), Erzen und Gangmasse (Quarz, Kalk- und Braunspat, sowie Mulm [wohl aus Alaunschiefer auf mechanischem Wege entstandene Masse mit 22% C]). Erze sind Bleiglanz (grobblättrig, rein, Sb-frei, in 0,1 t schweren Blöcken mit 8—10 g Ag auf 100 kg), grobblättrige, gelbbraune Zinkblende in gewöhnlich nicht groſsen MM., derber Markasit ohne Cu und As, zu H_2SO_4 wohl geeignet, der in tonnenschweren Blöcken gewonnen wurde, spärlicher Schwefelkies und ganz seltener Kupferkies. Allzu starker Wasserandrang brachte den Bergbau zum Erliegen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **62**. 172—75.) ETZOLD.

M. L. van Scherpenzeel, *Mineralreichtümer Sibiriens.* Der Erzreichtum Sibiriens ist sicher ungeheuer groſs, bis jetzt aber so gut wie nicht erschlossen. Dies dürfte sich in Bälde ändern, da die transsibirische Bahn bald vollendet sein wird, und Maschinen für den bergbaulichen Betrieb bis 1909 zollfrei eingeführt werden dürfen. Vf. zählt die Fundstellen von Gold-, Silber-, Kupfer-, Blei- und Eisenerzen, Salz, Graphit und Kohlen auf und schildert den derzeitigen, bis auf die Goldwäscherei meist recht schlechten Zustand des Bergbaues. Von den zahlreichen statistischen Angaben sei bloſs herausgegriffen, dafs im Enisseiskdistrikt von 1839—1898 im ganzen 442260 kg Waschgold im Werte von 931000000 Franken gewonnen wurden. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **62**. 196—99. 208—11.) ETZOLD.

A. Solitander, *Die Goldvorkommen in Nord-Finland.* Gold wurde in Nord-Finland aus Alluvionen seit längerer Zeit und gelegentlich mit nicht schlechtem Erfolg (bis 60000 g im Jahre) gewaschen. Es hatte sich wohl in der Erosion erlegenem Moränenschutt angereichert. In neuester Zeit (1900) wurde das geschätzte Metall nun auch an primärer Stelle, und zwar mit Limonit und Quarz in verwitterten Granulit und Granatgneifs durchsetzenden Gängen gefunden. Augenscheinlich ist bis jetzt bloſs der eiserne Hut von in der Tiefe aus Eisenkies und Quarz bestehenden Gangmassen bekannt. Von zwei in der Hoffnung auf gute Ausbeute gegründeten Gesellschaften hat sich die eine bereits wieder aufgelöst. Das dortige Waschprod. enthält aufser etwas Ag 94—94,5% reines Au, mitunter auch Pt, von dem einmal ein 89 g schweres Stück vorkam. Um in Lappland abbaufähig zu sein, müssen Ganggesteine pro Tonne mindestens 12—15 g Au enthalten, während ein Gang am Ausstrich nur 5 g lieferte. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **62**. 199—201.) ETZOLD.

H. Winkel, *Naphta und ihre Fundstellen.* Vf. bespricht zunächst kritisch die einzelnen Erklärungsverss. über die Entstehung der Naphta und schliefst daran eine Aufzählung der zahlreichen Fundstätten. Hierbei ergibt sich, dafs die Fundstellen mit den jungen tertiären Kettengebirgen in bemerkenswertem Zusammenhang stehen, denn es fallen nicht weniger als 76% auf diese Gebirge. Von diesem Ergebnis aus sucht Vf. zu einer allgemein gültigen Erklärung der Entstehung und des Vorkommens der Naphta zu gelangen. Folgende voneinander abweichende

Annahmen wurden bisher für die Entstehung der Naphta gemacht: 1. Dieselbe entsteht aus organischen Substanzen der marinen Fauna und Flora, ist also an Meeresbedeckung geknüpft. 2. Sie bildet sich selbständig durch vulkanische Emanationen, ist also ein direktes Prod. vulkanischer Tätigkeit. 3. Sie ist ein Kondensationsprod., indem der Vulkanismus und die gleichzeitige Ein- und Mitwirkung von W. zur Entstehung und Kondensation gasförmiger oder flüssiger KW-stoffe Veranlassung geben, so dafs also sowohl eine vulkanische Tätigkeit wie eine Meeresbedeckung oder wenigstens Meeresnähe zu ihrer B. erforderlich sind. Vf. entscheidet sich für die dritte Annahme, sucht also die primären Naphtafundstellen stets in Gegenden mit vulkanischem Charakter und schreibt denselben ein Hinabreichen bis in unzugängliche Tiefen und unbegrenzte Ergiebigkeit zu, während die in Sedimenten auftretenden Vorkommnisse sekundär und deshalb leicht erschöpfbar sein sollen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **62**. 169—72. 181—85. 193—96. 205—8. 217—22. 229—31. 241—44.) ETZOLD.

H. A. Ward, *Der Andover-Meteorit.* Der Stein fiel am 5. August 1898 gegen eine Granitmauer, zerbarst und bohrte sich dann $2^1/_2$ Fufs tief in die Erde. Auf der frischen glänzenden Bruchfläche sieht man Einschlüsse von Nickeleisen und spärlich eingestreutem, bronzefarbenem Troilit. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **15**. 395—96.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

A. Beythien, *Das Leuchtgas als analytische Fehlerquelle.* Vf. bestätigt die Beobachtung von WOY (Z. öffent. Ch. **8**. 389; C. **1902**. II. 1429), dafs der Schwefelgehalt des Leuchtgases bei der Herst. von Aschen, namentlich wenn deren Alkalität analytisch verwertet werden soll, eine sehr beachtenswerte Fehlerquelle bildet. Dresdener Leuchtgas enthält in 1 cbm 0,75 g nicht entfernbaren Schwefel. Bei vierstündigem Erhitzen von Natriumdicarbonat bis zur schwachen Rotglut wurden 24,6 mg $BaSO_4$ = 8,44 mg SO_3 = 0,211 ccm n. S. erhalten. Der Gehalt an Mineralstoffen wäre hierdurch um 0,0186% zu hoch ausgefallen. Ebenso macht sich der Einfluſs des Leuchtgases bei der Best. der SO_3 in dem geschwefelten ausländischen Dörrobst bemerkbar. Durch die Erhitzung des in Jodlsg. aufgefangenen Destillates zur Vertreibung des überschüssigen Halogens und zur nachfolgenden Ausfällung des Bariumsulfats gelangt in die Fll. aus den Verbrennungsgasen SO_3 hinein, deren Menge bis 10 mg SO_3 entspricht. Vf. benutzt bei allen Analysen, bei denen die aus dem Gase stammende SO_3 stören könnte, einen Barthelspiritusbrenner. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 497—98. 1/6. Dresden. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) WOY.

C. Charitschkoff, *Über die Anwendbarkeit der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei Gasgemischen.* Bei der Unters. von Generator- oder Dowsongas kommt es oft auf den N-Gehalt allein an. Vf. schlägt zu diesem Zweck vor, das zu analysierende Gasgemisch über CuO zu leiten und den N direkt zu bestimmen. Ebenso kann eine direkte N-Best. zur Kontrolle einer vollständigen Gasanalyse angewandt werden. Die Abweichung vom üblichen DUMASschen App. besteht bei diesen Bestst. darin, dafs neben dem CO_2-Entwickler ein T-Stück eingeschaltet ist, durch welche die zu analysierende Gasmenge in den App. gelangt. Um den App. für technische Zwecke brauchbar zu machen, wendet Vf. ein Eisenrohr an, dessen Enden mit Kühlern versehen sind. Die erhaltene N-Menge soll zur Kontrolle stets noch einmal durch den App. geschickt werden. Die Beleganalysen geben, mit Gasanalysen nach HEMPEL verglichen, gute Resultate. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 411—16. 30/5. Grosny. Lab. d. Wladikawkaser Eisenb.) DAUGE.

Max Roloff, *Die physikalische Analyse der Mineralwässer.* Wie schon Z. f. angew. Ch. **15**. 964; C. **1902**. II. 1152 kritisiert Vf., aber in erweiterter und verschärfter Form, die Verss., die physikalische Analyse natürlicher Mineralwässer zum Zwecke der Brunnenreklame auszunützen. (Zeitschrift für die gesamte Kohlensäureindustrie **1903**. Sep.-Abdr.) Woy.

Kiamil Mazhar, *Analyse des Thermalwassers von Kaplan.* Die in der Nähe von Uskub, der Hauptstadt des Vilajet Kossova gelegene Quelle ist 41° warm und enthält im l 2,6249 g Gesamtmineralgehalt. Vorhanden sind 0,3453 g freie CO_2, 0,4172 g $NaHCO_3$, 0,2099 g $KHCO_3$, 0,2254 g Mg-Dicarbonat, 1,0028 g Ca-Dicarbonat, 0,0522 g $NaSO_4$, 0,0727 g Na-Phosphat, 0,2574 g NaCl, 0,0420 SiO_2, Eisen, NaJ und Mn in Spuren. (Chem.-Ztg. **27**. 635. 24/6. Saloniki.) Woy.

D. Vitali, *Beitrag zum Studium der Persulfate in analytischer Hinsicht. Kaliumpersulfat* zers. sich auch schon durch die Feuchtigkeit der Luft, gemäfs der Gleichung:

$$K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$

in Kaliumsulfat, Schwefelsäure und Sauerstoff, der in seinen Rkk. sich als Ozon oder wenigstens aktiven Sauerstoff erweist. Zur Reinigung der Persulfate von K_2SO_4 benutzt Vf. die gröfsere Löslichkeit des letzteren in W. Die Lgg. von nicht völlig reinem Persulfat zeigten eine blauviolette Fluoreszenz. 1 Tl. $K_2S_2O_8$ löste sich in 20 Tln. W.; A. zers. ebenfalls zu H_2SO_4. In analoger Weise zers. sich $K_2S_2O_8$ bei Einw. auf Metalllsgg. in der Wärme in H_2SO_4, Alkalisulfat u. O. Bei Ba- u. Sr-Salzen fällt das Sulfat auch als solches unter O-Entw. aus, während bei Metallen, die ein Peroxyd zu bilden vermögen, wie bei Pb- und Mn-Salzen, dieses sich niederschlägt. Bei Metallchloriden, z. B. bei Einw. von $K_2S_2O_8$ auf $BaCl_2$ in der Wärme, wird durch Einw. der entstandenen H_2SO_4 HCl gebildet, die mit dem nascierenden O Chlor entwickelt. Diese Rkk. können zum Nachweis von Metallen dienen. Aber auch die Alkaloide werden von Persulfat teils gefällt als Persulfate, teils nicht, so dafs z. B. die im käuflichen *Chininsulfat* etwa vorhandenen Beimengungen anderer Alkaloide erkannt werden können. Besonders charakteristisch ist das *Strychninsals*, $S_2O_8H_2(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 + H_2O$, u. Mkr. Nädelchen, swl. in W. (100 ccm W. lösen bei 17° etwa 0,04 g des wasserfreien Salzes), l. in konz. HNO_3 und HCl, wl. in verd. H_2SO_4; von organischen Solvenzien noch am ehesten in Chlf. l. Dieses Salz, das beim Reiben der Fll. auch bis zu einer Verdünnung von $^1/_{100\,000}$ entsteht u. sich beim Erhitzen bei Ggw. von W. in Strychninsulfat, H_2SO_4 und O zers., kann zur quantitativen Best. der Persulfate dienen. — Persulfat gibt auch mit verschiedenen Alkaloiden und anderen organischen Körpern Farbenrkk., teils direkt bei gegenseitiger Einw., besonders charakteristische aber bei geringem Erwärmen des in konz. H_2SO_4 gel. Alkaloids nach Zus. von Persulfat. Vf. stellt in Tabellen diese Farbenrkk. zusammen, die sämtlich auf die oxydierenden Wirkungen des Persulfats zurückzuführen sind, und deren Wert noch durch die entwässernde Wirkung der H_2SO_4 erhöht wird. Vf. bespricht weiter das Verhalten von Ferro- u. Ferricyankalium gegen das Persulfat, das mit $K_2Cr_2O_7$, Ä. u. H_2SO_4 die bekannte Rk. (Blaufärbung) von H_2O_2 gibt.

Die Best. von Persulfat kann quantitativ auf Grund der Gleichungen:

$$K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$
$$K_2SO_4 + H_2SO_4 + 2BaCl_2 = 2BaSO_4 + 2HCl$$
$$2HCl + O = H_2O + Cl_2$$

mittels $BaCl_2$ geschehen, indem 2 Mol. $BaSO_4$ 1 Mol. Persulfat entsprechen. Dagegen gab eine auf die Best. des überschüssigen $BaCl_2$ mittels Na_2CO_3 gegründete volumetrische Methode ungenaue Zahlen; ebensowenig läfst sich etwa aus dem Cl-

Gehalt auf die Persulfatmenge schliefsen. Denn bei der Rk. zwischen Persulfat und $BaCl_2$ entstehen wie bei der Einw. von HCl auf MnO_2, bezw. bei der Darst. von Chlorwasser, immer geringe Mengen einer Verb., die sich gegen Bleiacetat wie unterchlorige S. verhält und damit wohl identisch ist. Vf. sucht die B. dieser S. näher zu erklären. — Eine Best. der Persulfate mittels ZnO gibt ungenaue Resultate, dagegen gelingt dieselbe beim Kochen einer gewogenen Menge Persulfat mit überschüssiger titrierter Na_2CO_3-Lsg., bis keine Spur Persulfat, z. B. mittels Strychninnitrat (Trübung) oder Guajaktinktur (Blaufärbung) mehr nachweisbar ist, Eindampfen zur Trockene, Glühen des Rückstandes und Zurücktitrieren desselben in wss. Lösung mittels einer titrierten Säure bei Ggw. von Methylorange, gemäfs den Gleichungen:

$$K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$
$$H_2SO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Sehr annähernde Zahlen endlich erhält man, wenn man eine Persulfatlsg. mit überschüssigem Strychninnitrat 24 Stunden stehen läfst, den auf ein kleines gewogenes Filter gebrachten Nd. mit möglichst wenig W. wäscht und bei 100° bis zum konstanten Gewicht trocknet. 1 Mol. des wasserfreien Salzes $H_2S_2O_8(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2$ entspricht 1 Mol. der S. oder des Persulfats. Noch genauere Zahlen erhält man, wenn man die geringe oben angegebene Löslichkeit des Strychninpersulfats in W. berücksichtigt. (Boll. Chim. Farm. **42**. 273—86. 321—26. Mai. Bologna. Chem.-toxikolog. Univ.-Lab.) ROTH.

Lawrence Dufty, *Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl durch direkte Verbrennung in Sauerstoff.* Vf. mischt 2,727 g Stahlspäne, welche bei Hartstahl nicht dicker als 0,5 mm, bei Weichstahl als 0,25 mm sein dürfen, oder 1,3636 Roheisen mit 0,5 g frisch geglühter MgO, bringt das Gemisch in ein mit MgO ausgelegtes Schiffchen, deckt es noch mit einer Schicht MgO zu u. erhitzt in einem Porzellanrohr im Sauerstoffstrom. g $CO_2 \times 10$, resp. 20 = % C. Beimischungen von Al_2O_3, ZnO, CaO, SiO_2, Mn_3O_4, SnO_2 statt MgO gaben die gleichen, guten Resultate. Nur CaO bildet eine Schlacke, bei anderen Beimischungen bleibt das Gemisch pulvrig. Am besten bewährte sich Al_2O_3 als Zumischung. Bei Legierungen, in denen sich auf nassem Wege der C-Gehalt schwer oder gar nicht bestimmen läfst, z. B. solche mit Mo, Wo, Ni, Cr, ist die direkte Verbrennung ebenso sicher, wie schnell ausführbar. Gewisse Chromstahlsorten müssen zu feinem Pulver zerkleinert werden. Für sie ist Beisatz von Bi_2O_3 oder Pb_3O_4 nach BREARLEY vorzuziehen. (Chem. News **87**. 289—91. 19/6. Sheffield. Lab. d. Cont. Steel-Works.) WOY.

D. Dobroserdoff, *Über die Analyse der Chromsäure und ihrer Ammoniumsalze.* Ammoniummono-, resp. -bichromat zersetzt sich beim Erhitzen unter B. eines voluminösen Rückstandes von Cr_2O_3. Diese Rk. verwendet Vf. zur quantitativen Best. des Chromgehalts an. Zu diesem Zwecke werden die NH_4-Salze in einem Kölbchen aus Jenenser Glas, welches mit einem Glaswollenbausch verschlossen ist, erhitzt. Die Beleganalysen geben gute Übereinstimmung unter einander und im Vergleich mit der jodometrischen Methode. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 408—11. 30/5. Kasan. Lab. v. Prof. FLAWITZKY.) DAUGE.

Dioscoride Vitali, *Neue Beobachtungen über das Van Deensche Reagens auf Blutflecken.* (Gaz. chim. ital. **33**. I. 323—28. — C. **1903**. I. 1045.) ROTH.

J. H. Long, *Die Bestimmung des Harnstoffs mit Quecksilbernitrat.* Vf. stellt sich eine Quecksilbernitratlsg. her, so dafs 20 ccm derselben genau 200 mg Harnstoff in 20 ccm Fl. angeben. Die Endrk. ist erreicht, wenn ein Tropfen der Fl.

mit einem Tropfen einer n. Sodalsg. einen deutlich gelben Nd. giebt. 25 ccm des frischen Harns werden mit ebenso viel Barytlsg. versetzt und 20 ccm des mit Salpetersäure gegen Lackmus genau neutralisierten Filtrats zur Titration benutzt. Von der Gesamtmenge an verbrauchter Quecksilberlsg. wird die durch Harnsäure Ammoniak u. Kreatinin verbrauchte Menge abgezogen, nach Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 632; C. **1901**. II. 901 für n. Harn 2,00 ccm, ferner die für Chloride nötige Menge. Die den nunmehr verbleibenden ccm Quecksilbernitratlsg. entsprechende Menge Harnstoff wird einer Tabelle entnommen, welche mit der Formel:

$$y = 8{,}66 + 1{,}217\,x - 0{,}345\,x^2 + 0{,}03665\,x^3$$

berechnet ist auf Grund der analytischen Daten:

Harnstoff in 20 ccm	Verbrauchte Hg-Lsg.	1 ccm Hg-Lsg. = Harnstoff
100 mg	10,45 ccm	9,57 mg
200 „	20,00 „	10,00 „
300 „	29,47 „	10,18 „
400 „	38,72 „	10,33 „

(Journal of the American Medical Association 30/5. 1903. Chicago Northwestern University.) WOY.

L. Maillard, *Über den Nachweis des Indoxyls im Harn.* GNEZDA hat kürzlich (S. 224) beobachtet, daſs aus Indoxyl in Ggw. von Urobilin und Salzsäure Indirubin entsteht. Vf. legt dar (vgl. S. 248), daſs es sich hier nur um einen Fall von Oxydationsverzögerung des Indoxyls durch eine durch Bleiacetat oder Bleiessig fällbare, fremde Substanz handelt. Der von GNEZDA für den vorliegenden Fall vorgeschlagene Zusatz von konz. Natronlauge bewirke nicht eine Zers. einer angeblich entstandenen Verb., sondern die Entfernung der der Indigotinbildung hinderlichen, mit in die Chlf.-Lsg. übergegangenen Substanzen (Phenole, SS., Urobiline oder Urochrome, Bilirubin etc.). Aus dem gleichen Grunde wasche er (Vf.) die Chlf.-Lsg. mit reinem und dann mit alkal. W. Für den Nachweis des Indoxyls sei es vorzuziehen, auf das $FeCl_3$ ganz zu verzichten, welches einen beträchtlichen Teil des Indigotins oder Indirubins zu Isatin oxydiere, u. sich auf die Anwendung von konz. HCl zu beschränken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1472—73. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Franz Lauterwald, *Zur Erkennung von Kuhmilchmischungen mit Kälberrahm mittels der Baudouinschen Reaktion.* Schon BÖMER hat (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **4**. 366; C. **1901**. I. 1173) auf die Möglichkeit hingewiesen, daſs das unter dem Namen „Kalfroom“ (Kälberrahm) vertriebene Gemisch von frisch gefälltem Kaseïn, Rohrzucker u. Erdnuſsöl zur Umwandlung von Magermilch in eine vollmilchartige Substanz dienen könne. Da das Erdnuſsöl des Handels fast immer sesamölhaltig ist, schlägt Vf. zum Nachweis einer Verfälschung von Vollmilch mit einer derartig präparierten Magermilch eine Prüfung des durch Ä. ausgeschüttelten Milchfettes durch die BAUDOUINsche Rk. vor. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 544—48. 15/6. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) WOY.

Carl Arnold u. **Curt Mentzel**, *Neue Reaktionen zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch, sowie zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch.* p-Diäthyl-p-phenylendiamin verursacht in roher Milch nach Zusatz von H_2O_2 eine prachtvolle Rotfärbung, die allmählich in Violett übergeht. Zu einer Mischung von je 10 ccm roher Milch mit einem Tropfen der käuflichen 4—5%igen H_2O_2 werden 6—8 Tropfen einer frisch bereiteten 2—3%igen Lsg. des Diamins in A.

oder Aceton hinzugesetzt. Rotfärbung tritt auch bei Mischungen von gekochter mit 5% roher Milch sofort ein, bei 2% roher in gekochter Milch noch nach etwa 3 Minuten. Unter gleichen Bedingungen färbt p-Diamidodiphenylaminhydrochlorid rohe, H_2O_2-haltige Milch blaugrün. Treten die Färbungen in roher Milch ohne Zusatz von H_2O_2 ein, so ist dadurch ein Gehalt der Milch an H_2O_2 erwiesen. Es lassen sich noch 0,0025% H_2O_2 in roher Milch deutlich erkennen. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 6. 548—49. 15/6. Hannover. Chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) Woy.

J. J. A. Wijs, *Über einige unbekannte und weniger bekannte Öle.* Vf. untersuchte die Öle von I. Echinops Ritro, II. Perilla ocymoides, III. Cucumis citrullus, IV. Teesamenöl, V. Gartenkresse, a) extrahiert, b) gepreſst, VI. Rettichöl, VII. Weifsenföl, VIII. Schwarzsenföl.

Öl	Ia.	Ib.	II.	III.	IV.
D^{20}_4	0,9285	0,9253	0,9306	0,9160	0,9110
Freie Säure als Ölsäure	4,38%	7,31%	0,48%	1,20%	8,07%
Verseifungszahl	189,2	190,0	189,6	189,7	188,3
Jodzahl	138,1	141,2	206,1	118,0	88,9
Fettsäuren:					
F.	11,12°	—	—5°	34°	10—11°
Säurezahl	192,3	192,9	197,7	197,1	195,9
Jodzahl	139,1	143,8	210,6	122,7	90,8
Mittleres Molekulargewicht	292	291	284	284,1	286

Öl	Va.	Vb.	VI.	VII.	VIII.
D^{20}_4	0,9221	0,9212	0,9142	0,9121	0,9143
Freie Säure als Ölsäure	0,51%	0,56%	1,68%	1,27%	1,10%
Verseifungszahl	185,6	186,4	179,4	174,6	175,8
Jodzahl	139,1	133,4	112,4	103,0	122,3
Fettsäuren:					
F.	20—21°	—	—	—	—
Säurezahl	193,4	193,0	189,5	185,8	187,1
Jodzahl	144,9	137,7	115,3	106,2	126,5
Mittleres Molekulargewicht	290	291	296,0	302	300

(Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 6. 492—96. 1/6. Delft. Holland.) Woy.

v. Raumer, *Untersuchung und Beurteilung eingekochter Beeren und Fruchtmarmeladen.* Zur Beurteilung eingekochter Beeren, Gelees, Marmeladen ist die Best. des verwendeten Stärkesirups, der etwaigen künstlichen Färbung, sowie der zugesetzten Konservierungsmittel und künstlichen Süfsstoffe gegenwärtig am dringlichsten. Vf. behandelt insbesondere die Best. eines Stärkesirupzusatzes, die er wie folgt ausführt: Man löst 20 g Substanz zu 150 ccm, kocht $^1/_2$ Stde. zur gleichmäfsigen Verteilung des Zuckergehaltes, gibt 15 g in W. aufgeschlämmte Preſshefe zu und läfst $3^1/_2$ Tage bei 30° vergären. Die vergorene M. wird mit Tonerdehydrat und W. zu 200 ccm aufgefüllt, je 150 ccm durch ein Faltenfilter abgegossen, eingedampft und unter Zusatz von 5 ccm Bleiessig zu 50 ccm aufgefüllt. Von dem Filtrate werden 25 ccm mit 2,5 ccm Natriumphosphatlsg. entbleit u. das Filtrat polarisiert. Je 13,75 ccm, entsprechend 12,5 ccm der ursprünglichen Lsg., dienen zur Dextrinbest. durch Invertierung und Best. als Dextrose. Während Vf. für 1 g unvergärbares Dextrin in 100%iger Lsg. bei Rohsirupen u. Kapillärsirupen einen Drehungswinkel von +3,5° bis +3,85° bisher beobachtete, lag der Drehungswinkel der un-

vergärbaren Dextrine der Marmeladen zwischen +3,02 u. 3,63°. Diese Verminderung führt Vf. darauf zurück, daſs durch die festen Bestandteile, Hülsen u. Kerne, ein Teil der vergärbaren links drehenden Substanz sich der Vergärung entzieht. Bei der Dextrinbest. kommt aber die Fruktose insofern nicht hindernd in Betracht, als durch das dreistündige Kochen mit HCl diese geringen Mengen Fruktose bekanntlich vollständig zerstört werden. Aus der so bestimmten Menge unvergärbarer Dextrine läſst sich der Sirupzusatz bei Zusätzen bis 50% mit genügender Genauigkeit unter der Annahme berechnen, daſs reine, wasserhelle Kapillärsirupe 28—35%, durchschnittlich 30% schwer vergärbare Dextrine enthalten.

An der Hand von 27 Analysen zeigt Vf., wie sehr Sirupzusätze im Gebrauch sind, und daſs sie vielfach nur zum Zwecke der Verfälschung gemacht werden. Er spricht sich für Einführung eines Deklarationszwanges aus. Waren ohne Deklaration müſsten völlig frei von Kapillärsirup sein. Waren, welche mit Deklaration unter dem Namen einer Fruchtart gehandelt werden, sollten je nach Vereinbarung 10—20% Sirup enthalten dürfen, was sich nach Vfs. Methode leicht kontrollieren lieſse. Waren mit über 50% Sirupzusatz sollten überhaupt nicht mehr als Fruchtmarmeladen oder Marmeladen geführt werden dürfen. Vf. schlägt für sie eine neue Bezeichnung, etwa Kapillärmus oder Sirupmus, vor. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 481—92. 1/6. Erlangen.) WOY.

Edwin Ackermann und **O. v. Spindler**, *Über Extraktbestimmung im Biere.* Im Anschluſs an eine frühere Arbeit von ACKERMANN und STEINMANN (Schweiz. Wchschr. Pharm. **40**. 434; C. **1902**. II. 1019) haben Vff. eine direkte Best. des Extraktes im Biere ausgearbeitet. Es werden Platinschalen von der Form der deutschen Normalschalen angewandt, welche aber (im Verhältnis des Inhaltes von 50 : 10; — Durchm. 5,5 cm, Höhe 1,5 cm, Gewicht 8—9 g) reduziert sind. 10 ccm von CO_2 befreites Bier werden darin auf dem scharf sd. Wasserbade 1 Stde. lang belassen und sodann 1 Stde. im MÖSLINGERschen Trockenschrank getrocknet. — Vergleichende Beitst. des direkten und indirekten Verf. ergaben, daſs die Übereinstimmung zwischen den nach der TABARIÉschen Formel und den durch Entgeisten des Bieres erhaltenen DD. derart ist, daſs erstere ebenso gut, sogar noch besser als letztere zur Berechnung des Extraktes heranzuziehen sind. Die Einführung der direkten Extraktmethode für Bier ist um so mehr angezeigt, als zur Darst. der Asche das Bier ebenfalls eingedampft werden muſs, und die Resultate, die nach vorstehenden Bedingungen erhalten werden, so genau sind, daſs dieselben eine genügende Kontrolle für die TABARIÉschen Werte $S—S_1$ darstellen (S = D. des Bieres, S_1 = D. des Alkoholdestillates). Das Entgeisten des Bieres u. Bestimmen von D. wird somit überflüssig.

Vff. prüften ferner die Anwendbarkeit des ZEISSschen Eintauchrefraktometers für vorliegenden Zweck. Nach der RIEGLERschen Formel muſs der Brechungsexponent des Bieres minus demjenigen des Alkoholdestillates + demjenigen des W. = dem Brechungsexponenten der Extraktlsg. (E) sein ($J—J_1 + W = E$). Nach den Berechnungen ergibt sich als allgemeine Formel: Extrakt = $(J—J_1)$ 6750. Die Anwendung des Refraktometers und speziell des Eintauchrefraktometers in der Bieranalyse bildet zur Best. und Kontrolle des Extraktes ein wertvolles Hilfsmittel; die Differenz zwischen den direkten und den durch Rechnung erhaltenen Zahlen ($J—J_1$) zu Ungunsten der ersteren spricht ebenfalls für die Ungenauigkeit der aus dem direkt eingedampften und wieder aufgefüllten Bier erhaltenen Resultaten und damit für die Unterdrückung dieses letzteren Verf. In Anbetracht der Tatsache, daſs ca. 35 ccm Fl. genügen, also ein derartiges Alkoholdestillat in ca. 1/4 Stde. hergestellt werden kann, ist die refraktometrische Methode nicht nur durch die

Genauigkeit der Resultate, sondern auch durch die Schnelligkeit ihrer Ausführung empfehlenswert.

In einem Nachtrag wird die Dissertation von B. WAGNER: „Über quantitative Best. wss. Lagg. mit dem ZEISSschen Eintauchrefraktometer" erwähnt und die von den Zahlen der Vff. vorhandenen Abweichungen durch die fehlerhafte Methode der Extraktbest. durch Eindampfen und Trocknen des Weines und Bieres, welche WAGNER anwandte, erklärt. (Z. ges. Brauw. **26**. 441—46. 9/7. Kantonal. Lab. Genf.)
PROSKAUER.

Joh. Paessler und **Willy Appelius**, *Ein Beitrag zur Chromhautpulverfrage.* Vff. stellten experimentell fest, wie Lagg. von *Dextrin*, *Traubenzucker*, *Rohrzucker*, *Gallussäure* und *Milchsäure*, und zwar einerseits jede für sich, andererseits im Gemisch mit einem Gerbmaterialauszug gewöhnlichem Hautpulver gegenüber bei der Filtermethode und Chromhautpulver gegenüber bei der Schüttelmethode sich verhielten. Aus ihren Verss. folgern Vff., daſs die Verwendung des chromgaren Hautpulvers gegenüber derjenigen des gewöhnlichen bei der Gerbmaterialanalyse keine Vorteile bietet, und bezeichnen die Chromhautpulvermethode wegen der leichten Zersetzlichkeit des feuchten Hautpulvers u. der damit zusammenhängenden Fehler sogar als einen Rückschritt. Wenn auch der Verein der offiziellen Agrikultur-Chemiker Amerikas die allgemeine Verwendung des Chromhautpulvers für die Gerbmaterialanalyse angenommen hat, treten Vff. dafür ein, einen event. Antrag, die Chromhautpulvermethode als offizielle des internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker einzuführen, abzulehnen. (Collegium **1903**. 152. 6/6. 153—60. 13/6. 164—68. 20/6. u. 169—75. 27/6. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederindustrie.)
ROTH.

V. Harlay, *Analyse von Konkretionen eines subkutanen Tumors.* Es handelte sich hier um einen fibrösen Tumor. Die in demselben befindlichen Konkretionen waren von fast rein weiſser Farbe u. von der Konsistenz eines fast trocknen Käses; in diesen festen MM. waren gelbliche Steinchen eingelagert. Mkr. waren amorphe Körnchen, Zellentrümmer u. gelbe Fetttröpfchen zu sehen. Essigsäure l. die ganze M., ausgenommen das Fett und die Zellen, unter Aufbrausen und ohne B. von Harnsäurekristallen auf. Die weiſsen Steinchen waren von gleicher chemischer Beschaffenheit, wie die weiſsliche Substanz; die Konkretionen enthielten 29% W., in der Trockensubstanz 87,2% Mineralbestandteile u. 12,8% organische Stoffe; erstere bestanden aus 65,2% $Ca_3(PO_4)_2$, 16,4% $CaCO_3$ und 5,6% Chloriden u. nicht näher bestimmten Salzen. Es wurde keine MgO, Oxalsäure, kein NH_3 u. keine Harnsäure nachgewiesen. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 9—11. 1/7.)
PROSKAUER.

W. Straub, *Eine einfache Methode des Nachweises von Phosphor in Phosphorölen für klinische Zwecke.* Beim Überschichten einer öligen Phosphorlsg. auf wss. $CuSO_4$-Lsg. geht der Phosphor in letztere über, wobei zunächst schwarzes Kupferphosphür sich bildet; letzteres wirkt nämlich als intermediärer O-Überträger für den Phosphor des Öles, der mit seiner Hilfe als P_2O_5 in die wss. Lsg. übergeht. Daher findet man in letzterer H_3PO_4 vor. Darauf beruht der Phosphornachweis im Phosphoröl: In einem weiten Reagenzrohr werden 5 ccm einer 5%igen Lösung von $CuSO_4$ + 5 aq. mit 10 ccm des fraglichen Phosphoröles geschüttelt. Je nach der Menge des Phosphors stellt sich sofort oder nach einigen Minuten bis zu 2 Stdn. eine pechschwarze bis hellbraune Färbung der Emulsion ein. Vf. gründet auch darauf ein quantitatives Verf., über das an anderer Stelle berichtet wird. Grenze der Empfindlichkeit der Rk. bei 0,0025% P. Unter dieser Grenze läſst sich der P-Gehalt durch den Nachweis der H_3PO_4 in der wss. Lsg. erkennen, da man hierfür unbegrenzte Mengen von P-Öl nehmen kann. (Münch. med. Wchschr. **50**. 1145—46. 7/7. Pharmakol. Inst. Leipzig.)
PROSKAUER.

Technische Chemie.

E. G. Acheson, *Die Herstellung von „Siloxicon" zu Niagara Falls, U. Y.* Behandelt man SiO_2 mit einer zur Reduktion nicht genügenden Menge Kohle, etwa 2 Tle. SiO_2 mit 1 Tl. Kohle, im elektrischen Ofen, so bilden sich Verbb., welche etwa die Formel Si_2C_2O oder Si_7C_7O haben. Diese „Siloxicon" genannten Verbb. sind hoch feuerfest, unl. in Eisen, werden von sauren oder basischen Schlacken nicht angegriffen und lassen sich bequem in eine beliebige Form bringen. Aus Siloxicon hergestellte Schmelztiegel sollen die aus Ton oder Ton u. Graphit fabrizierten übertreffen, da sie unter den Gasen nicht zu leiden haben. (Chem.-Ztg. **27**. 635—36. 24/6.) Woy.

Wm. Ramsay, *Eine neue Ätzflüssigkeit für Mikrometallurgie.* Zur Aufdeckung der Mikrostruktur von Legierungen, namentlich der Kupferlegierungen, taucht Vf. die Probe in NH_3, dem H_2O_2 zugegeben wird. (Chem. News **87**. 291. 19/6. [9/6.] Birkenhead Iron Works.) Woy.

O. Falkman, *Über das Verhalten einiger Grundstoffe im Martinofen.* Die Verss., auf die hier nicht eingegangen werden kann, erstreckten sich auf C, Cr, Mn, P und S. (Öster. Z. Berg-Hütt. **51**. 275—76.) Etzold.

G. Bornemann, *Fette und Öle.* Bericht über das Jahr 1902. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 100—2. Mai. 128—30. Juni. 149—51. Juli.) Roth.

F. Kassler, *Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation von Fettsäuren.* Verss. mit *Talg-*, *Palmöl-* und *Knochenfettfettsäuren* mit verschiedenem Neutralfettgehalt zwischen 1—10% ergaben, dafs auf diesen hauptsächlich die B. von KW-stoffen zurückzuführen ist. Man wird daher, wie man es in der Technik auch tut, nur solche Fettsäuren zur Dest. bringen, welche das Minimum an Neutralfett enthalten. Fettsäuren mit höherem Neutralfettgehalt wird man entweder von vornherein nachacidifizieren oder aber fraktioniert destillieren und den mit Neutralfett angereicherten Blaseninhalt nochmals mit H_2SO_4 verseifen. Nach den Verss. des Vfs. tritt die B. von KW-stoffen im allgemeinen ein, wenn der Blaseninhalt ohne Rücksicht auf den Ursprung der Fettsäure sich mit Neutralfett derartig angereichert hat, dafs in demselben ca. 12—15% Neutralfett enthalten sind. Ausnahme hiervon machen Knochenfettfettsäuren, da dieses Fett gewöhnlich schon als Rohmaterial KW-stoffe enthält. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 151—54. Juli.) Roth.

A. Beythien, *Über die Zusammensetzung einiger Waschmittel. Minlossches Waschpulver* enthält 38,0% W., 53,5% Soda, 2,7% Seife, 4,5% Wasserglas. — *Luhns Waschextrakt* 34,5% W., 25,3% Soda, 39,4% Seife. — *Henkels Bleichsoda* 36,2% W., 40,2% Soda, 23,1% Wasserglas. — *Grossers Waschstein* 54,0% W., 38,2% Soda, 6,6% Borax, 1,7% Wasserglas. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 499 bis 500. 1/6. Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) Woy.

G. Lutz, *Fettspaltung in der Seifenindustrie.* Besprechung der Fettspaltungsverff.: a. des fermentativen, b. des Krebitzschen, c. des Twitchellschen und d. der Autoklavenspaltung nach den verschiedenen Systemen. (Seifensiederzeitung **30**. 450—51. 24/6. 469—70. 1/7.) Roth.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12i. Nr. 143548 vom 24/9. 1901. [11/7. 1903].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff aus Alkalisuperoxyd.* Die Darst. geschieht in der Weise, daſs ein Alkalisuperoxyd durch einen katalytischen Körper, wie eine Kupfer-, Kobalt-, Nickel- oder dergl. Verb. bei Ggw. von (zweckmäſsig viel) Wasser in der Kälte zersetzt wird.

Kl. 12k. No. 142505 vom 20/12. 1901. [13/7. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 115462 vom 3/12. 99.; vgl. C. **1900**. II. 1221.)

Deutsche Ammoniakwerke, G. m. b. H., Ludwigshof, Kr. Ückermünde i. P., *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daſs der Seeschlick zur Vermeidung jeder exothermischen Rk. in einem Ofen unter Einleiten eines Dampfstromes, dessen Temperatur niedriger als die der betreffenden Ofenzone u. des in ihr lagernden Materials ist, geschweelt wird, worauf in demselben Ofen in allmählich heiſser werdenden Zonen das Ausbringen auf Ammoniak, Teer und Gas und schlieſslich auf Wassergas erfolgt. Hierdurch wird erreicht, daſs Zerss. von Teer und Ammoniak vermieden werden, und der Kohlenstoff des Koks so labiler Natur wird, daſs er sich mit dem Wasserdampf vollständig zu Wassergas umsetzen kann, und somit nur reine Asche übrig bleibt.

Kl. 12i. Nr. 142713 vom 25/12. 1900. [16/7. 1903].

James Greenwood, London, *Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer leitenden Bodenplatte zirkulierendem Quecksilber.* Bei diesem App. zur Elektrolyse von Alkalisalzlsgg. mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer leitenden Bodenplatte zirkulierendem Quecksilber ist die leitende, zweckmäſsig aus Eisen bestehende Bodenplatte auf dem gröſsten Teil ihrer Oberfläche von dem darüber befindliche Quecksilber isoliert u. steht nur durch unisolierte Streifen u. dergl. mit dem Quecksilber elektrisch in Verb., so daſs ein von dem Quecksilber möglichst unabhängiger Stromleiter gebildet wird, welcher Stromausgleiche zwischen sich und dem über ihm befindlichen Quecksilber, in welch' letzterem an allen Stellen verschiedene Stromdichten herrschen, verhindert.

Kl. 12i. Nr. 143408 vom 5/4. 1900. [9/7. 1903].

Salzbergwerk Neu-Staſsfurt, Neu-Staſsfurt b. Staſsfurt, *Verfahren zur Darstellung von Kaliummagnesiumcarbonat.* Die Darst. von Kaliummagnesiumcarbonat aus Chlorkalium nach der Gleichung:

$$3(MgCO_3 \cdot 3H_2O) + 2KCl + CO_2 = MgCl_2 + 2(CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot HK \cdot 4H_2O)$$

bildet die Grundlage für die Fabrikation von Kaliumcarbonat nach dem Magnesiaverf., welches zuerst durch die Patentschrift 15218 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2075) bekannt wurde. Diese Darst. durch Einw. von Kohlensäure auf eine Magnesiumcarbonat angeschlämmt enthaltende Chlorkaliumlsg wird nun in der Weise verbessert, daſs man zwecks vorteilhafter Ausnutzung des Chlorkaliums die Reaktionswärme durch künstliche Kühlung der Lsg. beseitigt u. gleichzeitig die durch rückwirkende Zers. des Doppelsalzes etwa gemäſs der Gleichung:

$$MgCl_2 + 2(CO_3MgCO_3HK \cdot 4H_2O) = 2KCl + 3(MgCO_3 \cdot 3H_2O)$$

herbeigeführte B. von Chlorkalium verhindert, indem man das gebildete Doppelsalz mittels eines kohlensäurehaltigen Gasstromes in der Fl. spendiert erhält.

Kl. 12i. Nr. 143409 vom 13/4. 1900. [11/7. 1903].

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Neu-Staßfurt b. Staßfurt, *Verfahren zur Darstellung von Kaliumcarbonat aus Kaliummagnesiumcarbonat.* Um direkt wieder in Kaliummagnesiumcarbonat (vergl. vorstehend) überführbares (reaktionsfähiges) Magnesiumcarbonat in Form des von der Kaliumcarbonatlösung leicht abtrennbaren kristallinischen, dreifach gewässerten Salzes bei der Zerlegung des Kaliummagnesiumcarbonats mittels W. in *Kaliumcarbonat* und Magnesiumcarbonat zu erhalten, bewirkt man die Zers. des Kaliummagnesiumcarbonats unter sorgfältiger Wärmeregulierung bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur u. trennt das entstandene dreifach gewässerte Carbonat von der Kaliumcarbonatlsg. rasch, um eine Umwandlung in das amorphe zweifach gewässerte Magnesiumcarbonat, das eine direkte Umwandlung in Kaliummagnesiumcarbonat mittels Chlorkaliumlsg. u. CO_2 nicht gestattet und wegen seiner schleimigen Beschaffenheit schlecht von der Pottaschelsg. zu trennen und daher für die Pottaschedarst. nach dem nassen Verf. nicht verwendbar ist, zu verhindern.

Kl. 12i. Nr. 143594 vom 8/3. 1901. [11/7. 1903].

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Neu-Staßfurt b. Staßfurt, *Verfahren zur Darstellung dreifach gewässerten kristallinischen Magnesiumcarbonats aus Magnesiahydrat.* Die Darst. dieses für das nasse Pottascheverf. nach Pat. 15218 wichtigen Salzes (vgl. vorst.) geschieht in der Weise, daß man Magnesiahydrat in W. oder in wss. Salzlsgg. mit einem Überschuß von kohlensäurehaltigen Gasen behandelt u. dabei fortschreitend mit der Zunahme der B. des Magnesiumcarbonats den Kohlensäuregehalt in den zugeführten Gasen ansteigen läßt, wodurch die B. von für den nassen Pottascheprozeß unbrauchbarem basischem oder zweifach gewässertem amorphem Magnesiumcarbonat verhindert wird.

Kl. 12i. Nr. 143595 vom 29/3. 1901. [11/7. 1903].

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Neu-Staßfurt b. Staßfurt, *Verfahren zur Darstellung von Kaliummagnesiumcarbonat.* Um dieses für das nasse Pottascheverf. wichtige Doppelsalz (vgl. vorstehend) aus Chlorkalium, Magnesiahydrat u. Kohlensäure zu gewinnen, arbeitet man in der Weise, daß man nach Überführung des in W. oder einer verd. Chlorkaliumlsg. angeschlämmten Magnesiahydrats in Magnesiumcarbonat vor dem Zusatz des weiteren Chlorkaliums einen Teil der Fl. durch Klären, Abnutschen oder dergl. beseitigt u. den Rest der Fl. mit Chlorkalium in fester Form anreichert, um alsdann bei im Vergleich zum Magnesiumcarbonat verminderter Flüssigkeitsmenge durch weiteres Einleiten von Kohlensäure die B. von Kaliummagnesiumcarbonat und die weitgehendste Ausnutzung des Chlorkaliums herbeizuführen.

Kl. 12q. Nr. 143449 vom 8/8. 1902. [11/7. 1903].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3-Chlor-4-amino-1-phenol.* Bisher bekannt ist das durch Reduktion von 2-Chlor-4-nitro-1-phenol erhaltene Chloramidophenol (KOHLREPP, LIEBIGs Ann. **234**. 6). Auf einem einfachen Wege gelangt man zu dem isomeren 3-Chlor-4-amino-1-phenol, indem man das technisch leicht zugängliche m-Chlorphenol, F. 28,5° C. und Kp. 214° C. nitriert. Man erhält im wesentlichen das 4-Nitro-3-Chlor-1-phenol, welches reduziert in das gesuchte Chloraminophenol übergeht, das sich vor dem bisher bekannten durch eine größere Beständigkeit gegen oxydable Einflüsse auszeichnet, infolgedessen es in alkal. Lsg. als photographischer Entwickler verwendet werden soll.

Schluß der Redaktion: den 13. Juli 1903.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

In unserem Verlage ist erschienen:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 8 Mark.

Eine wertvolle Arbeit, für jede chemische Fabrik von Wichtigkeit.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques $C_pH_qO_r$

et des Nombres de Densité des Éléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Éléments.

1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1200 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Säcke jeder Art kauft und verkauft **S. Glücksohn,** Berlin N. 20.

Nudelfarbe,

welche hell und gelb färbt. Bemusterte Offerte unter Lit. Sch. N. an **R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6.**

Dr. Sauer und **Dr. Göckel,**
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Messinstrumente** für Maass- und Gasanalyse, specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preisliste u. Angaben.

Max Stuhl,
Berlin N., Friedrichstr. 130.
Glastechnische Werkstätten
zur Anfertigung
feinster **Glasinstrumente** und Apparate für alle Zweige der Wissenschaft und Technik.
Specialität: **Doppelwandige Gefässe für flüssige Luft.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Verlag von FERDINAND ENKE in STUTTGART.

Soeben erschien:

Schultz, Prof. Dr. G., Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie. Unter Mitwirkung von Privatdocent Dr. J. Hofer. Mit 151 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. geh. M. 8.—; eleg. in Leinwand gebunden M. 9.—.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 6. 1903. Bd. II.
S. 321—408.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Coppock (J. B.), Äquivalentbestst. 321.
Küster (F. W.) und Grüters (M.), Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen 321.
Richardson (O. W.), Positive Ionisation, die durch heifses Platin in Luft bei niedrigen Drucken hervorgebracht wird 321.
Prsibram (K.), Entladungspunkt in Gasgemischen 322.
Wood (R. W.), Anomale Dispersion, Absorption und Oberflächenfarbe von Nitrosodimethylanilin, mit einer Notiz über die Dispersion von Toluidin 322.
Goldstein (E.), Einw. von Kathodenstrahlen auf anorganische u. organische Präparate 322.
Trowbridge (J.), Spektra von Gasen und Metallen bei hohen Temperaturen 323.
Guillaume (Ch. É.), Folgerungen aus der Theorie der Nickelstahle 323.
Kurbatow (W.), Troutonsche Regel und andere bei den Siedetemperaturen zu beobachtende Konstanten 323.
Menschutkin (N.), Einfluss von Katalysatoren auf die B. von Aniliden u. Amiden 324.
Fischer (H.), Enzym und Protoplasma 324.

Anorganische Chemie.

Inglis (J. K. H.), Ozon 325.
Villiers (A.), Esterifizierung der Wasserstoffsäuren 325.
Boulouch (R.), Jodschwefelgemische 325.
Tutton (A. E. H.), Kristallisiertes Ammoniumsulfat und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe 325.
Veley (V. H.) und Manley (J. J.), Einige physikalische und chemische Eigenschaften der starken Salpetersäure 326.
Vogel (F.) und Müller, Nitrite 327.
Holt jun. (A.), Einw. von Wasserstoff auf Natrium 327.
Guntz u. Mentrel, Bariumamid und -nitrid 328. — Einw. einiger Gase auf das Bariumammonium 328.
Christomanos (A. C.), Verbrennung des Magnesiums 328.
Jones (H. C.), Atomgewicht des Lanthans 329.
Van Italllie (E. I.), Reduktion von Eisenverbb. unter dem Einfluss des Sonnenlichts 330.
Rosenheim (A.), Samter (V.) u. Davidsohn (J.), Verbb. des Thoriums 330.
Watts (W. M.), Atomgewicht des Radiums 331.

Strutt (R. J.), Absorption des Lichtes durch Quecksilber und seinen Dampf 331. — Herstellung und Eigenschaften eines stark radioaktiven Gases von metallischem Quecksilber 332.
Houllevigue, Einw. von Jod auf durch kathodische Zerstäubung erhaltene Kupferhäutchen 332.
Straub (W.), Rkk. zwischen gelbem Phosphor und Kupfer in wässriger Lsg. 332.
Mitchell (C. A.), Rkk. des Vanadins 333.

Organische Chemie.

Bone (W. A.) und Wheeler (R. V.), Langsame Oxydation des Methans bei niedrigen Temperaturen 334.
Ipatjew (Wl.) u. Ogonowsky, Anlagerung von Haloidwasserstoffen an Äthylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer Lsg. 334.
Ipatjew (Wl.), Neue Darstellungsweise von Äthylenkohlenwasserstoffen 335. — Kontaktisomerisationen 336.
Ipatjew (Wl.) und Huhn (W.), Kontaktisomerationen cyklischer KW-stoffe 337.
Ipatjew (Wl.) und Leontowitsch (W.), Kontaktmetamerisationen 338.
Moissan (H.), Darst. der Carbide und der Acetylenverbb. der Carbide durch Einw. von Acetylengas auf die Alkali- und Erdalkalihydrüre 338.
Bouveault (L.) und Wahl (A.), Darst. der Salpetrigsäure- und Salpetersäureester 338.
Mittasch (A.), Eine mögliche Darstellungsweise einfacher organisch. Schwefelverbb. 339.
Potozki (W.) und Gwosdow (S.), Acetylierung einiger ungesättigter Amine 339. — Einw. von Halogenallyl auf Zinkäthyljodid 339. — Darst. von Zinkäthyljodid und seine Isolierung 339.
Porcher (Ch.) und Brisac (M.), Methylamino- und Trimethylaminomagnesiumphosphat 339.
Brisac (M.), Methylamino- und Trimethylaminomagnesiumarseniat 340.
Porcher (Ch.) u. Brisac (M.), Einführung von Anilin und Harnstoff in die Form von Amino- (Anilino- oder Ureo-) magnesiumphosphat 340.
Sand (J.) und Genssler (O.), Pentamminnitrosokobaltsalze 340.
Lapworth (L.), Einw. von Halogenen auf Verbb., welche die Carbonylgruppe enthalten 341.
Chattaway (W.), Flüchtigkeit wässriger Lsgg. von Essigsäure 342.
Descudé (M.), Chlorderivv. des Methylenchloracetats und -diacetats 342.
Egoroff (J.), Einw. von Stickstoffperoxyd auf ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ 342.
Duval (H.), Salpetersäureester der Oxysäuren 343.
Ulpiani (C.), Synthese der α-Nitroester 343.
Hann (A. C. O.) und Lapworth (A.), Acetessigestersynthese 344.
Schwarzschild (M.), Wirkungsweise des Trypsins 344.
Fischer (E.), Synthese von Derivv. der Polypeptide 344.
Fischer (E.) und Otto (E.), Synthese von Derivv. einiger Dipeptide 344.
Purdie (T.) u. Irvine (J. C.), Alkylierung der Zucker 346.
Purdie (T.) u. Bridgett (R. C.), Trimethyl-α-methylglucosid und Trimethylglucose 346.
Tanret (C.), Stachyose 347.
Jones (W. A.), Einw. von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd etc. auf Kohlenoxyd 347.
Waters (C. E.), Einw. von Ozon auf Kohlenoxyd 348.
Chrêtien und Guinchant, Neutralisationswärme von Ferrocyanwasserstoffsäure; Bildungswärme ihrer Verbb. mit Äther und Aceton 348.
Behrend (R.) und Fricke (L.), Oxydation des Trimethyluracils 349.
Werner (A.) und Zilkens (F.), Neue Synthese von KW-stoffen 349.
Willgerodt (C.) u. Umbach (Th.), Derivv. des m-Jodtoluols mit mehrwertigem Jod 350.
Willgerodt (C.) u. Bergdolt (W.), Derivv. d. p-Äthyljodbenzols mit mehrwertig. Jod 351.
Willgerodt (C.) u. Sckerl (P.), Derivv. des p-Propyljodbenzols mit mehrwertig. Jod 353.
Jackson (C. L.) u. Fiske (A. H.), Nitroderivv. des v-Tribrombenzols 354.
Hantzsch (A.), Diazoniumazide $Ar{\cdot}N_5$ 356.
Hantzsch (A.) und Vock (R.), Diazoniumfluoride 356. — Rk. zwischen Diazoniumsalzen und AA. 357. — Reduktion der Diazoverbb. 357.
Hantzsch (A.), Atomwanderung bei Diazoverbb. 358.
Freundler (P.), Benzoylderivv. des Hydrazobenzols 359.
Brenans (P.), Neues Dijodphenol 359.
Bamberger (E.), Verhalten paraalkylierter Phenole gegen Carosches Reagens 359.
Abelous (J. E.) und Aloy (J.), Einfluss einiger äußerer Bedingungen auf die Oxydation des Salicylaldehyds durch Organe und Organextrakte 360.
Wheeler (H. L.) und Johnson (T. B.), Molekulare Umlagerung von Iminosäureanhydriden 361.
Knoevenagel (E.), 1,5-Diketone 363.
Knoevenagel (E.) u. Heeren (F.), Einw. von Phenylhydrazin auf Benzylidenbisacetessigester 364.
Knoevenagel (E.) und Erler (A.), Einw. von Ammoniak auf Cyklohexenone 365. — Kondensationsrkk. des Benzoylacetons mit Benzaldehyd durch organische Basen 366.
Knoevenagel (E.), Bialon (K.), Ruschhaupt (W.), Schneider (G.), Croner (Fr.), Sänger (W.) u. Werner (R.), Kondensationsprodd. von Acetylaceton mit Aldehyden 367.
Henderson (G. G.), Gray (T.) u. Smith (E.), Oxydation des Pinens mit Chromylchlorid 372.
Lapworth (A.), Rkk., welche die Addition von Cyanwasserstoff an Kohlenstoffverbb. veranlassen 372.
Angeli (A.), Angelico (F.) u. Castellana (V.), Derivv. des Kampfers 373.

Blanc (G.) und Desfontaines (M.), Wanderung der Methylgruppe im Kampfermolekül 374.
Haller (A.) und Minguin (J.), Einfluſs der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen gewisser Moleküle 374.
Easterfield (T. H.) und Aston (B. C.), Rimuharz 375.
Schmidlin (J.), Phenylsubstitution bei den Phenylmethanen, ihren Carbinolen und Chloriden 375.
Scharwin (W.) u. Schorigin, Oxime der unsymmetrischen Ketone mit zwei gleichnamigen Kernen 376.
Bartsch (K.), Derivv. des α- und β-Naphtocumarins 376.
Scharwin (W.) und Kusnezof, Kondensation von Anthrachinon mit Phenolen 378.
Easterfield (T. H.) und Aston (B. C.), Karakafrucht 379.
v. Kostanecki (St.) und Lloyd (L.), Umwandlungsprodd. der Muttersubstanz des Brasilins 379. — Gefärbte Umwandlungsprodd. des Brasilins 381.
v. Kostanecki (St.) u. Rost (A.), Naphtalin aus Umwandlungsprodd. d. Hämatoxylins 382.
Bamberger (E.), Oxydation des Orthoaminobenzaldehyds und seine Beziehungen zum Benzoxazol 382.
Fosse (R.) und Robyn (A.), Neue Körper der Pyranreihe 383.
Blumberg (M.) und v. Kostanecki (St.), 3,4-Dioxy-β-methylchromon 384.
François (M.), Verbb. des Goldchlorids mit Pyridin 384.
Gresbhoff (M.), Alkaloidverbb. mit Ferrocyan-, Ferricyan-, Rhodan- und Nitroprussidwasserstoff 385.
Reifs (E.), Brechungskoeffizient der Eiweifskörper des Blutserums 385.
Bang (I.) und Raaschou (C. A.), Darst. der Guanylsäure 385.

Physiologische Chemie.

Van der Haar (A. W.), Vorläufige Unters. von Pohon Bergedeg oder Pohon Belegedeg 386.
André (G.), Vergleich der Ernährungserscheinungen bei den Pflanzen mit und ohne Kotyledonen 386.
Charabot (E.) und Hébert (A.), Einfluſs der Natur der äuſseren Umgebung auf den Wassergehalt der Pflanze 386.
Nicloux (M.), Glyceringehalt des Blutes im Hungerzustand und während der Verdauung von Fetten 386.
Bang (I.), Chemische Unterss. der lymphatischen Organe 387.
Ellinger (A.) und Gentzen (M.), Tryptophan, eine Vorstufe des Indols bei der Eiweifsfäulnis 387.
Schlesinger (E.), Abhängigkeit der autolytischen Prozesse von physiologischen und pathologischen Verhältnissen 388.
Bataillon (E.), Experimentelle parthenogenetische Teilung bei den Eiern von Petromyzon Planeri 388.
Nicloux (M.), Intravenöse Glycerininjektion: Best. des Glycerins im Blut; Ausscheidung durch den Harn 388.
Bial (M.) u. Huber (F. O.), Glucuronsäureausscheidung 389.
Reach (F.), Verdauungs- und Resorptionsvorgänge im Magen 389.
Henri (V.) und Larguier des Bancels, Gesetz der Einw. des Trypsins auf die Gelatine 389.

Medizinische Chemie.

Abderhalden (E.), Familiäre Cystindiathese 389.
Schoorl (N.), Mikrochemische Unters. 390.
Hertkorn (J.), Giftige Eigenschaften des chinesischen Holzöls 390.
Schmidt (E.), Einw. von rohem Filicin bei Taenia solium 390.
Schulz (O.) und Müller (L. R.), Klinische, physiologische und pathologisch-anatomische Unterss. an einem Fall von hochgradigem Ascites bei Pfortaderthrombose 390.
Kwisda (A.), Medizinische Anwendungen der Hefe 390.
v. Zumbusch (L.), Reindarst. und Entfärbung des Viscins 391.
Langstein (L.), Ochronose 391.

Analytische Chemie.

Silberberg (M.), Neues Endiometer 391.
Sachs (F.), Sollen die chemischen Meſsgefäſse nach der alten Mohrschen Methode oder nach der neuen in Frankreich und Deutschland angenommenen offiziellen Methode graduiert werden? 391.
Schloesing père (Th.), Mechanische Bodenanalyse 392.
Jollymann (W. H.), Fortschritte in der bakteriologischen Unters. des W. 392.
Giraud, Eigenschaften des Phenolphtaleïns in Ggw. von Alkalibicarbonaten und -carbonaten 393.
Seyler (Cl. A.), Schwefelbest. im Roheisen 393.
Sutherst (W. F.), Best. der nutzbaren Phosphorsäure in Düngemitteln 393.
Kleine (A.), Maſsanalytische Arsenbest. 394.
Thorpe (T. E.), Best. des Arsens in Brennmaterialien 394.
Bogdan (St.), Anwendung des Bleisuperoxyds in der Analyse 394.
Lewis (E. A.), Verbesserung der Trennung von Zink und Nickel durch Schwefelwasserstoff in einer Gallussäure enthaltend. Lsg. 395.
Oddo (B.), Volumetrische Best. des Kupfers mittels xanthogensauren Kaliums 395.
Nicolardot (P.), Best. des Vanadiums in den Legierungen 396.
Denigès (G.), Rkk. des Pinakolins und Pinakons 396.
Aloy (J.), Fällung einiger Alkaloide durch Uraniumnitrat. Rk. auf Morphin 396.
Lewkowitsch (J.), Best. des Glycerin in Rohglycerin 397.
Wijnne (A. J.), Gehaltsbest. von Formalin 397.
Harvey (S.), Best. der Salicylsäure 397.
Binz (A.) und Kufferath (A.), Verbesserte

Methode zur Analyse des Indigos mit Hydrosulfit 398.
Richmond (H. D.), Best. des durch Lab gefällten Kaseïns 398.
Schönrock (O.), Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur und der Wellenlänge 399.
Dupont (F.), Festsetzung einheitlicher Polarimeterskalen und die Annahme einer Skala unter Zugrundelegung eines Normalgewichts von 20 g 399.
Mason (E. D.), Best. des präexistierenden Zuckers im Malze 399.
Utz, Nachw. von gekochter und ungekochter Milch 400.
Eijkman (C.), Milchagar als Medium zur Demonstration der Erzeugung proteolytischer Enzyme 400.
Lewkowitsch (J.), Best. von Mineralöl im Harzöl 400.
Rossel (O.), Nachw. von Blut bei Anwesenheit anderer anorganischer und organischer Substanzen in klinischen und gerichtlichen Fällen 400.

Technische Chemie.

Gin (G.), Extraktion von Kupfer aus seinen sulfidischen Erzen 401.
Rossi (A. J.), Metallurgie des Titans 402.
Strohmer, Bewertung des Sand- u. Kristallzuckers im internationalen Handel 402.
Balbiano (L.), Theorie des Verseifungsprozesses 402.
Kraemer (G.), Forschungen auf dem Gebiete des Steinkohlenteers 402.
Dreher (C.), Beizenfarbstoffe 402.
Beltzer (F. J. G.), Metallische Beizen für künstliches Alizarin 402.
Bassett jun. (H.), Zerstörung eines ägyptischen Bildes 402.

Patente.

Naumann (E.), Aufarbeitung von natürlicher Soda 403*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Kaffeïnäthylendiamin 403*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. einer Quecksilberverbindung der β-Naphtoldisulfosäure R 403*.
Kalle & Co., Darst. von Tetrajodphenolphtaleïn 403*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Dinitroanthraflavinsäure- und -isoanthraflavinsäuredialkyläthersulfosäuren 404*.
Hebebrand (A.), Verfahren, den Rhodangehalt des Gasphosphats zu vermindern 404*.
Poulenc frères u. Meslans (M.), Darst. von blasenfreiem Stahlguß 404*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Monoazofarbstoffen aus 1,8-Aziminonaphthalin-4-sulfosäure 405*. — Darst. eines gelben bis braungelben Schwefelfarbstoffs 405*.
Kalle & Co., Darst. eines schwarzen, schwefelhaltigen Farbstoffs 405*.
Löster (H.), Darst. von Schwefelfarbstoffen 406*.
Kunow (A.), Gewinnung von Leichtölen aus den Nebenprodd. der Kohlendestillation unter Anwendung von Ölen als Absorptionsmittel 406*.
Parker Match Company, Darst. von Zündhölzern 406*.
Hermes (C.) geb. Weidner, Darst. künstlichen Asphalts durch Erhitzen eines Gemenges von Teer, Harz, Schwefel und gelöschten Kalk 407*.

Bibliographie 407.

Namenregister.

Abderhalden, E. 389.
Abelous, J. E. 360.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation 403.
Aloy, J. 360. 396.
André, G. 386.
Angeli, A. 373.
Angelico, F. 373.
Aston, B. C. 375. 379.
Balbiano, L. 402.
Bamberger, E. 359. 382.
Bang, I. 385. 387.
Bartsch, K. 376.
Bassett jun., H. 402.
Bataillon, E. 388.
Behrend, R. 349.
Beltzer, F. J. G. 402.
Bergdolt, W. 351.
Bial, M. 389.
Bialon, K. 367. 368. 369.
Binz, A. 398.
Blanc, G. 374.
Blumberg, M. 384.
Bogdan, St. 394.
Bone, W. A. 334.
Boulouch, R. 325.
Bouveault, L. 338.
Brenans, P. 359.
Bridgett, R. C. 346.
Brissac, M. 339. 340.
Castellana, V. 373.
Charabot, E. 386.
Chattaway, W. 342.
Chrétien 348.
Christomanos, A. C. 328.
Coppock, J. B. 321.
Croner, F. 367. 371.
Davidsohn, J. 330.
Denigès, G. 396.
Descudé, M. 342.
Desfontaines, M. 374.
Dreher, C. 402.
Dupont, F. 399.
Duval, H. 343.
Easterfield, T. H. 375. 379.
Egoroff, J. 342.
Eijkman, C. 400.
Ellinger, A. 387.
Erler, A. 365. 366.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 403. 404. 405.
Fischer, E. 344.
Fischer, H. 324.
Fiske, A. H. 354.
Fosse, R. 383.
François, M. 384.
Freundler, P. 359.
Fricke, L. 349.
Gensaler, O. 340.
Gentzen, M. 387.
Gin, G. 401.
Giraud 393.
Goldstein, E. 322.
Gray, T. 372.
Greshoff, M. 385.
Grüters, M. 321.
Guillaume, Ch. É. 323.
Guinchant 348.
Gunts 328.
Gwosdow, S. 339.
Haller, A. 374.
Hann, A. C. O. 344.
Hantzsch, A. 356. 357. 358.
Harvey, S. 397.
Hebebrand, A. 404.
Hébert, A. 386.
Heeren, F. 364.
Henderson, G. G. 372.
Henri, V. 389.
Hermes, C. geb. Weidner 407.
Hertkorn, J. 390.
Holt jun., A. 327.
Houllevigue 332.
Huber, F. O. 389.

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. Nr. 6. 5. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

John Bridgeford Coppock, *Äquivalentbestimmungen.* Zur Demonstration der verschiedenen Valenz von Metallen wird das innere Rohr eines DD.-App. nach VICTOR MEYER (im Original steht LOTHAR M.) im Falle von Na mit Methylalkohol oder einem W.-A.-Gemisch, bei Mg mit verd. HCl und bei Al mit starker HCl gefüllt; die Menge des von einem gewogenen Stücke Metall entwickelten H erlaubt die Berechnung des Äquivalentgewichtes. (Chem. News **88**. 15—16. 10/7. STROUD. Science Schools.) MITTASCH.

F. W. Küster u. **Max Grüters**, *Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen.* KÜSTER hatte bei Unterss. halogenhaltiger, leicht zersetzlicher, organischer SS. sich zur Ermittlung des Neutralisationspunktes die Leitfähigkeitsmessung nutzbar gemacht auf Grund der Überlegung, dafs dieselbe in NaOH-Lsg. zurückgehen wird, wenn die schnell wandernden OH' durch die langsamer wandernden komplizierten Anionen der S. ersetzt werden. Wenn aber die Konzentration durch Sättigung mit der langsam l. S. anwächst, wird auch die Leitfähigkeit allmählich zunehmen. Da die gebräuchlichen Indikatoren niemals den genauen Neutralpunkt festlegen, so schien es erwünscht, die Leitfähigkeitsmessung in allen solchen Fällen zu verwenden. Ein Vers., bei welchem n. NaOH mit n. HCl in Ggw. von Phenolphtaleïn und nach erfolgtem Farbumschlag von Methylorange titriert wurde, lehrte, dafs das Minimum der Leitfähigkeit fast in der Mitte liegt, während dieses bei Verss. mit Barytwasser fast mit dem Farbumschlag des Phenolphtaleïns zusammenfällt. Besonders wird dieses Verf. in solchen Fällen am Platze sein, wenn Färbung oder Trübung die Anwendung von Indikatoren erschwert. Zur Kritik über die Verwendung von Methylorange sind noch einige Verss. mit 1. destilliertem W. und 2. mit Lsgg., welche Chloride enthielten, gemacht worden. Es zeigte sich zu 1., dafs die erforderte Säuremenge dem Flüssigkeitsvolumen proportional ist, zu 2., dafs die zur Hervorbringung des Farbeffektes notwendige HCl mit dem Gehalt an Chlorid steigt. (Z. anorg. Ch. **35**. 454—59. 8/7. [19/4.] Clausthal. Chem. Inst. d. Bergakad.) MEUSSER.

O. W. Richardson, *Positive Ionisation, die durch heifses Platin in Luft bei niedrigen Drucken hervorgebracht wird.* Ein Pt-Draht, der in Luft von sehr geringem Druck (0,001—0,3 mm Hg) auf ein bestimmtes positives Potential gebracht wird, erfährt bei hohen Temperaturen (400—800°) einen allmählichen Stromverlust, der auf Ionisation seitens des heifsen Pt zurückzuführen ist. Der komplizierte Charakter der beobachteten Erscheinungen führt zu dem Schlufs, dafs in dem Metalle mehrere Stoffe enthalten sind, die positive Ionen zu bilden vermögen. Ein Draht, der bis zum Verlust der Entladungsfähigkeit erhitzt worden ist, kann diese Eigenschaft durch verschiedene Operationen (insbesondere Umgebung mit Luft) wiedergewinnen. (Philos. Mag. (6) **6**. 80—96. 1/7. Cambridge. Cavendish Lab.) MITTASCH.

Karl Przibram, *Entladungspunkt in Gasgemischen.* Bringt man einen dünnen Pt-Draht in bestimmte Entfernung von einer Metallscheibe, so tritt im Falle positiver Ladung des Drahtes die Funkenentladung in Luft, CO_2 und H erst bei höherem Potential ein als im Falle negativer Ladung. Eigentümliche Verhältnisse machen sich in Gasgemischen geltend. So bewirkt CO_2, das für sich ein höheres Potential verlangt als Luft, schon in geringen Spuren der Luft beigemengt eine Herabsetzung des Entladungspunktes in dieser mit gleichzeitiger Umwandlung der Funkenentladung in eine Büschelentladung. Ähnlich wirken Cl, CO, NH_3, H_2S. In weiteren Verss. wurde das Verhalten von Luft, die mit verschiedenen Dämpfen gesättigt worden war, sowie von ternären Gasgemischen ermittelt. (Philos. Mag. (6) **6**. 176—80. 1/7. Cambridge. Cavendish Lab.) MITTASCH.

R. W. Wood, *Anomale Dispersion, Absorption und Oberflächenfarbe von Nitrosodimethylanilin, mit einer Notiz über die Dispersion von Toluidin.* (Vgl. (6) **5**. 257; C. **1903**. I. 553). Das Nitrosodimethylanilin bietet insofern besonderes Interesse, als es in optischer Beziehung die Lücke zwischen den Anilinfarbstoffen und den durchsichtigen Stoffen ausfüllt. Es hat eine Bande metallischer Absorption im Violett und ist gleichzeitig für Rot, Gelb und Grün transparent. Der Vf. macht ausführliche Angaben über die Dispersion im sichtbaren Spektrum und über die Absorption der Verb. in festem, fl. und gasförmigem Zustande. Die Dielektrizitätskonstante berechnet sich aus optischen Daten zu 2,66. (Philos. Mag. (6) **6**. 96—112. 1/7. JOHNS HOPKINS Univ.) MITTASCH.

E. Goldstein, *Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf anorganische und organische Präparate.* Als Ursache der Färbungen, die eine Reihe anorganischer Salze unter dem Einfluſs von Kathodenstrahlen erleiden, nahm WIEDEMANN Zers. der Salze und B. von Subhaloiden an, wobei das Halogen in den Gasraum entweiche. ELSTER, GEITEL und GIESEL modifizierten diese Theorie dahin, daſs das in Freiheit gesetzte Metall als feste Lsg. mit dem Salz die Färbung verursache. Der letztere stützte seine Anschauung durch das Experiment, indem er durch Einw. von K- oder Na-Dampf auf die Halogenverbb. solche Farbwirkungen hervorbrachte wie Kathodenstrahlen. Indessen unterscheiden sich diese Präparate von jenen, daſs sie beim Erhitzen phosphoreszieren, im Tageslicht negative elektrische Ladungen zerstreuen, und neutral, jene alkalisch reagieren. Nach ELSTER und GEITEL sollten Ammoniumsalze, denen ein färbender „Metallbestandteil“ fehlt, keine Nachfarbe zeigen, und der Vers., bei gewöhnlicher Temperatur angestellt, fiel in diesem Sinne aus. Aber bei stark gekühltem NH_4Cl tritt eine grüngelbe Nachfarbe auf, die indessen schnell bei Zimmertemperatur verschwindet. NH_4Br wird gelbbraun, NH_4J bis olivbraun, CS_2 entzieht ihm kein J und selbst im zugeschmolzenen Rohr schwindet die Färbung im Tageslicht. NH_4F wird tiefblau, Bifluorid blaſsblau. Da die tiefe Temperatur der flüssigen Luft die Experimente an Ammoniumsalzen so günstig gestaltet hatte, war Hoffnung vorhanden, an organischen Substanzen mit hohem Dampfdruck gleiche Ergebnisse zu erzielen u. vielleicht zu ermitteln, ob das hypothetische Ammonium die Färbung bewirke. Die Verss. waren erfolgreich, und von der Reihe der untersuchten Verbb. mögen nur einige mit den tieferen Farben genannt werden. Es färben sich: Tetramethylammoniumchlorid citronengelb, Tetraäthylammoniumchlorid rosa, das entsprechende Bromid schwefelfarben, Hydrazinchlorhydrat kräftig gelb etc. Doch nicht nur Salze, sondern auch substituierte Grenzkohlenwasserstoffe ($CHBr_3$ = citronengelb), substituierte SS. (Chloressigsäure = hellchlorfarben) etc. geben Nachfarben. Unbeeinfluſst bleiben die entsprechenden nicht substituierten Substanzen. Daraus wird mit Recht zu schlieſsen sein, daſs in jenen Verbb. und den anorganischen NH_4-

Salzen die beobachteten Nachfarben durch die Haloide bedingt sind. Diese Annahme steht durchaus nicht im Widerspruch zu GIESELS Experiment, wenn man sie dahin erweitert, dafs die Färbung der Haloide schwach ist u. durch die Metallfarben überwuchert wird. Die endgültige Auffassung ist also, dafs beide Bestandteile wirksam, und in der gefärbten Schicht gelöst sind. Dann erklärt sich die neutrale Rk., das Abblassen der Farben im Licht, das Phosphoreszieren und die Beständigkeit der GIESELschen Präparate im Licht. Besondere Erwähnung verdient die Tatsache, dafs das Färbungsvermögen der in Betracht kommenden minimalen Substanzmengen enorm ist. Von den einige Tausendstel mm dicken Schichten ist nur $^1/_{1000}$ Bruchteil der Masse affiziert und doch werden die Farbtöne sichtbar, während die freien Halogene bei tiefen Temperaturen abblassen. Man mufs daher schliefsen, dafs durch die Kathodenstrahlen die Lichtabsorption bedeutend verstärkt wird. Besonders auffallend ist das beim Schwefel, der noch insofern von Interesse ist, als B. von „Subchlorid und verwandte Hypothesen" nicht in Betracht kommen können. und die Annahme eines allotropen Zustandes allein berechtigt erscheinen mufs. Folgendes Gesetz scheint gültig zu sein: Selektives Absorptionsvermögen ist allen Elementen in verschiedenem Grade eigen und wächst bei einer grofsen Zahl bis zur Beobachtbarkeit unter dem Einflufs von Kathodenstrahlen. Hiernach werden Substanzen, welche wie Harnstoff keine Nachfarbe liefern, beim Ersatz des O durch S, wie der Vers. bestätigt, gefärbt werden. Dies Gesetz hat sich als heuristisches Prinzip an einer ganzen Reihe anorganischer Stoffe bewährt. Zu betonen ist, dafs die Erzeugung der Nachfarben nicht lediglich auf einer additiven Eigenschaft der Atome beruht, sondern es wird noch darauf ankommen, wie stark das Lösungsvermögen der unveränderten Substanz für die getrennten Elemente, bezw. Radikale ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1976—84. 11/7. [11/6.] Berlin. Phys. Lab. d. Sternwarte.) MEUSSER.

John Trowbridge, *Spektra von Gasen und Metallen bei hohen Temperaturen.* Um in das Chaos von Funkenspektren einige Ordnung zu bringen, ist es nötig, mit bestimmten Mengen elektrischer Energie und unter festgelegten Bedingungen zu arbeiten. Vf. ladet einen Kondensator auf bestimmte Höhe und läfst dann eine oder mehrere Funkenentladungen zwischen Metallelektroden in verschiedenen Gasen auf dieselbe photographische Platte einwirken. In den Schlufsfolgerungen aus seinen Messungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, betont Vf. das Stattfinden chemischer Vorgänge zwischen Metalldämpfen und den erhitzten Gasen (auch dem dissociierten Wasserdampf). Am reinsten tritt das Metallspektrum auf, wenn die in verd. H oder Luft befindlichen Elektroden innerhalb 3 mm Entfernung stehen. Die Verdeckung der Metallspektren durch Gasspektren und die Tatsache, dafs unter gewissen Bedingungen die Linien eines Metalles verschwinden können, mahnen zur Vorsicht in Schlüssen betreffs der Abwesenheit eines Elementes in Gestirnen. (Philos. Mag. (6) **6**. 58—63. 1/7. Harvard Univ. JEFFERSON Phys. Lab.) MITTASCH.

Ch. Éd. Guillaume, *Folgerungen aus der Theorie der Nickelstahle* (vgl. S. 276). Auf die das eigentümliche Verhalten von Nickelstahlen betreffenden Ableitungen, die von wesentlich physikalischem Interesse sind, sei hier nur hingewiesen. Verbb. von Fe und Mn zeigen ähnliche Eigenschaften, jedoch ohne die geringe Ausdehnbarkeit der Nickelstahle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 44—46. [6/7.*].) MITTASCH.

W. Kurbatow, *Über die Troutonsche Regel und andere bei den Siedetemperaturen zu beobachtende Konstanten.* Vf. bestimmte die Verdampfungswärme von Pseudocumol (ϱ = 73,7; TROUTONS Konstante = 20,0) und Benzoesäureäthylester (ϱ =

64,4; TROUTONs Konstante = 129). Ferner bestimmte er die Temperaturkurven für Benzoesäureäthyleser (I.) und Dimethylanilin (II.):

I.	Druck in mm . . .	626,5	650	700	760	800	860
	Kpp. in °	204,2	206,1	209	212,5	214,6	217,4
II.	Druck in mm . . .	574	600	650	700	750	763
	Kpp. in °	183,3	184,9	188,2	191,1	193,8	194,5.

Die Konstante von TROUTON berechnet sich für normale Fll. zu 20,7 $\pm$ 0,8, die Konstante $T\frac{dp}{dt}$ zu 8350 $\pm$ 200 (cf. YOUNG, J. Chem. Soc. London **81**. 777; C. **1902**. II. 1314). Vf. weist ferner auf verschiedene Regelmäfsigkeiten bei Siedetemperatur hin. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 319—38. 10/6. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

N. Menschutkin, *Über den Einfluſs von Katalysatoren auf die Bildung von Aniliden und Amiden.* Die B. der Ester aus AA. und SS. verläuft analog der B. von Aniliden und Amiden aus Aminen und SS. Um diese Analogie noch weiter zu verfolgen, ist in der gegenwärtigen Arbeit die Einw. von Katalysatoren studiert worden. Die Wirkung auf die Esterbildung ist gut bekannt.

Die Bildung von Aniliden. Sie wurde schon 1897 von H. GOLDSCHMIDT u. WACHS (Z. physik. Ch. **24**. 353; C. **97**. II. 1146) in der bezeichneten Richtung untersucht, jedoch unter Bedingungen, die von denen der gewöhnlichen Anilidbildung durchaus verschieden waren. Die Verss. des Vfs. wurden unter den gewöhnlichen Bedingungen ausgeführt, wobei zur Herabminderung der Geschwindigkeit mit Systemen aus 4 Mol. Amin und 1 Mol. CH_3COOH bei 182° (in Dämpfen von p-Bromtoluol) gearbeitet wurde. Als Katalysatoren dienten Halogenwasserstoffsäuren, die als Salze derjenigen Amine verwandt wurden, deren Anilide dargestellt werden sollten. — Die beschleunigende Wirkung von HCl, HBr, HJ geht in analoger Weise vor sich. Geht man von gleichen Mengen der Halogenwasserstoffsäuren aus, so übt die intensivste Wirkung HCl aus, hierauf HBr und HJ. Die umgekehrte Reihenfolge erhält man, wenn man von gleichen Mengen ihrer Ionen ausgeht; dann übt HJ die intensivste Wirkung aus. Durch besondere Verss. gelang der Nachweis, daſs die Ionen der Halogenwasserstoffsäure und nicht diejenigen der Halogensalze vom Ammoniumtypus, welche für die Rkk. verwandt werden, katalytisch wirken.

Die Bildung von Amiden. Die Halogenwasserstoffsäuren zeigen hier keinen Einfluſs. — Da die katalytische Wirkung nur von den freien SS., wie erwähnt, ausgeht, die Ammonium- u. Aminsalze dieselben jedoch bei der Versuchstemperatur noch nicht abspalten, so ist diese Tatsache vorauszusehen.

Katalyse und Isomerie. Die Katalysatoren verändern wohl die absoluten Geschwindigkeiten der Rkk., verändern jedoch nicht die relativen Geschwindigkeiten, welche durch die Struktur der Kohlenstoffketten organischer Verbb. bedingt werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 343—58. 10/6. St. Petersburg. Lab. d. Polyt. Inst.) LUTZ.

Hugo Fischer, *Ensym und Protoplasma.* Die Abhandlung enthält die Abwehr gegen einen von BUCHNER erhobenen Vorwurf, der sich auf die (S. 277) referierte Auffassung des Vfs. über das Wesen der Gärungsvorgänge bezieht. Es handelt sich vornehmlich um die Bezeichnung der wirksamen Zymase als etwas „Lebendes" seitens des Vfs. Letzterer setzt auseinander, was er darunter verstanden wissen will. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 452—57. Bonn.) PROSKAUER.

Anorganische Chemie.

J. K. H. Inglis, *Notizen über Ozon.* Bei Verss., welche angestellt wurden, um den Molekularzustand des in SS. gel. *Ozons* zu bestimmen, ergab sich zunächst, daſs die Menge des in einer sauren Lsg. vorhandenen Ozons sich ermitteln läſst mit Hilfe der Rk.: $O_3 + 2HBr = Br_2 + O_2 + H_2O$; das in Freiheit gesetzte Br kann mit KJ u. $Na_2S_2O_3$ bestimmt werden. Eine Unters. der Löslichkeit des Ozons in W. zeigte, daſs die Lsg. hinsichtlich des Gases nicht ins Gleichgewicht gebracht werden konnte, weil beim Durchblasen des Gases durch die Lsg. stets ein Teil desselben zers. wurde, obgleich die Konzentration der Lsg. konstant blieb; infolgedessen ist es unmöglich, den Molekularzustand mit Hilfe der Löslichkeitsbeziehung zu ermitteln. — Ozon und Wasserstoffsuperoxyd wirken nur langsam aufeinander ein; $MnSO_4$ wirkt als Katalysator. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 197. 1/7. [17/6.*].)
HENLE.

A. Villiers, *Über die Esterifizierung der Wasserstoffsäuren.* (Forts. von S. 278.) Die Resultate, welche Vf. bei der Esterifizierung der Halogenwasserstoffsäuren durch A. im Jahre 1880 und neuerdings erhalten hat, zeigen in Bezug auf die Esterifizierungsgrenze gewisse Anomalien, die auf zwei verschiedene Gründe zurückzuführen sind. Der erste Grund ist die Existenz von Hydraten der Halogenwasserstoffsäuren, die sich von denen der H_2SO_4 dadurch unterscheiden, daſs sie durch Hitze gespalten werden. Der zweite Grund ist die B. von gewöhnlichem Ä. unter Abspaltung von W. Diese Ätherbildung ist um so bedeutender, je höher die Temperatur ist, im Gegensatz zur Ätherbildung durch H_2SO_4, wo die Temperatur nur die Geschwindigkeit, nicht aber die Grenze der Ätherbildung beeinfluſst. — Die Ätherbildung hängt auch von der Natur der S. ab. HCl bildet bei 100° nur wenig Ä., bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 44° nicht einmal soviel, daſs der Geruch des Ä. zu erkennen ist. Dagegen wird durch HBr und HJ, besonders durch die erstere S., reichlich Ä. gebildet. Umgekehrt wirken die Halogenwasserstoffsäuren bei Abwesenheit von W. spaltend auf den Ä., jedoch wird die Rk. bereits durch eine geringere Menge W. zum Stillstand gebracht, als jene ist, bei der die Wirkung der S. auf den A. aufhört. — Aus der B. der unbeständigen Säurehydrate und der B. von Ä. folgt notwendigerweise, daſs 1. die Esterifizierung bei einer gewissen Verdünnung aufhört, 2. die Esterifizierungsgrenze nicht unabhängig von der Temperatur ist, und 3. die Esterifizierungsgrenze der einzelnen Halogenwasserstoffsäuren eine verschiedene ist. — Über einen weiteren Punkt wird Vf. demnächst berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1551—53. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

R. Boulouch, *Über die Jodschwefelgemische.* Vf. hat mit Hilfe eines Dilatometers die Schmelz- und Erstarrungslinien zusammengeschmolzener J-S-Gemische bestimmt und aus den Resultaten gefolgert, daſs die beiden Elemente, wenn sie zusammengeschmolzen werden, weder bestimmte Verbb., noch feste Lsgg., wohl aber einen eutektischen Punkt (Zus.: 0,543 S, 0,457 J; F. 65,5°) bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1577—78. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. E. H. Tutton, *Kristallisiertes Ammoniumsulfat und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe.* Wie früher gezeigt wurde, schreiten die morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Kristalle der normalen Sulfate und Seleniate des K, Rb u. Cs in dem Maſse fort, wie es den Atomgewichten der drei Alkalimetalle entspricht. Eine analog ausgeführte Unters. des normalen *Ammoniumsulfats* ergab, daſs dies Salz in der Reihe der normalen Alkalimetalle zwischen Rb- und Cs-Sulfat steht und sich dem Rb-Salz sehr nähert in Bezug auf die folgenden

neun Eigenschaften: Löslichkeit, Molekularvolumen, Abstandsverhältnisse (topische Achsen), Brechungsindizes, Achsenverhältnisse des optischen Ellipsoids, Molekularrefraktion längs der Achsenrichtungen, mittleres Brechungsäquivalent für das kristallisierte wie auch für das gel. Salz, allgemeines optisches Schema, welches die Erscheinungen der optischen Achsenwinkel beherrscht. Hinsichtlich aller dieser Eigenschaften ist der Ersatz der beiden K-Atome durch die 10 Atome, welche die beiden NH_4-Gruppen bilden, von einem nur wenig gröfseren Einflufs begleitet, als wenn zwei Rb-Atome an die Stelle der K-Atome treten.

Die spezifisch verschiedene Natur des NH_4-Radikals im Vergleich mit einem metallischen Atom der Alkaligruppe behauptet sich hinsichtlich der morphologischen Winkel u. Achsenverhältnisse, der spezifischen Refraktion, einiger Besonderheiten in den Abstandsverhältnissen u. den Erscheinungen der optischen Achsenwinkel u. in der Entw. einer einzigen Spaltung anstatt zweier. Aber sogar im Falle der kristallographischen Winkel offenbart sich diese Verschiedenheit nur bezüglich der beim Ersatz eintretenden Richtung der Winkeländerung, und was den Betrag der Änderung betrifft, so steht die NH_4-Verb. zwischen dem Rb- u. Cs-Salz, u. zwar etwas näher bei dem letzteren. Es ist überraschend, dafs die Einführung von acht neu hinzutretenden Atomen von einer geringeren Änderung in den äufseren Kristallwinkeln begleitet ist, als der Ersatz der K-Atome durch Cs. — Die spezifischen Konstanten verraten die besondere Natur des NH_4-Radikals, wogegen die molekularen Konstanten zeigen, dafs NH_4 in der Alkalireihe unmittelbar hinter Rb seinen Platz hat.

Dies Ergebnis wirft Fragen auf über die Stellung der Atome im Molekül und über den Zusammenhang des Gefüges der molekularen Struktureinheiten im Kristallgebäude. Entweder steht den Atomen im Inneren des Moleküls ein derartiger Spielraum zur Verfügung, dafs sie acht Atome mehr aufnehmen können, ohne dafs dadurch die Dimensionen in erheblicherem Mafse geändert werden, als wenn eine Verschiebung von Rb- und K-Atomen stattfindet, oder die strukturellen Einheiten sind so locker verknüpft, d. h. der freie Raum ist so grofs im Vergleich mit der Substanzmenge in dem ganzen durch die Abstandsverhältnisse begrenzten Raum, dafs noch hinreichender Platz frei ist für die durch den Eintritt von acht Atomen bedingte Zunahme des stofflichen Teils des Moleküls, ohne dafs die Zentren benachbarter Moleküle sich weiter voneinander entfernen, als wenn ein einfacher Metallaustausch sich vollzieht. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 185—86. 1/7. [17/6.*].)

HENLE.

V. H. Veley u. **J. J. Manley**, *Einige physikalische und chemische Eigenschaften der starken Salpetersäure.* Mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von HARTLEY (J. Chem. Soc. London **83**. 658; C. **1903**. I. 1117) sei auf einige physikalische und chemische Eigenschaften der 78—100%ig. *Salpetersäure* hingewiesen, welche bei der Fortsetzung früherer Unterss. (Proc. Royal Soc. London **69**. 86; C. **1902**. I. 7) ermittelt wurden. Während bei einer von 78 bis zu 92% ansteigenden Konzentration D., Kontraktion, Brechungsindex u. elektrische Leitfähigkeit gleichförmig variieren, ist die Art der Änderung von diesem Punkt an bis zu der Konzentration von 100% eine exzeptionelle; bei der Konzentration von ca. 96% tritt ein Maximum auf, und diese Stärke entspricht einer S., die nach der Anschauung HARTLEYS durch die Formel $3H_2N_2O_6, H_2NO_4$ wiederzugeben ist. Die S. von dieser Konzentration scheint eine Art eutektischer Lsg. zu bilden; es handelt sich daher um einen analogen, wenn auch nicht vollkommen gleichen Fall wie bei der Schwefelsäure, welche, wie KNIETZSCH (Ber. Deutsch. chem. Ges. **34**. 4069; C. **1902**. I. 282) zeigte, in der Konzentration von 98% H_2SO_4 in Bezug auf D., Kontraktion, elektrische Leitfähigkeit, chemische Reaktionsfähigkeit, Dampfdruck u. in geringerem Grade auch in Bezug auf Kapillarität u. Viskosität einen Punkt von kritischer Konzentration besitzt. —

Was die chemischen Eigenschaften der starken Salpetersäure betrifft, so wurden qualitative Verss. angestellt über die direkte Nitrierung von Baumwolle mittels einer annähernd 100%ig. Salpetersäure ohne Zusatz von H_2SO_4; die Resultate werden demnächst mitgeteilt werden. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 196—97. 1/7. [17/6.*].) HENLE.

Fritz Vogel, *Untersuchungen über Nitrite. Bariumnitrit* gewann der Vf. nach ARNDTs Methode aus Silbernitrit und Bariumchlorid und Ausfällung mit A. Die Zus. entspricht der Formel $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$. Das W. ist aber sehr locker gebunden und entweicht von 30° ab; das wasserfreie Salz nimmt bei gewöhnlicher Temperatur langsam W. auf. — Die prismatischen Kristalle, welche aus einer mit A. überschichteten wss. Lsg. gezüchtet wurden, enthielten Kristallw., gehören nach **Müller** dem hexagonalen System an und stellen die Kombination $\infty P \cdot P$ mit der häufig vorkommenden Basis OP dar. Der Winkel $\infty P : P$ beträgt 18° 11′. — In 100 ccm W. lösen sich 63 g $Ba(NO_2)_2$ bei 20°; D. der Lsg. 1,45. — *Strontiumnitrit* läßt sich wie das Ba-Salz darstellen, hat die analoge Formel $Sr(NO_2)_2H_2O$, zerfließt in feuchter Luft und gibt im Trockenschrank bei 44° in ½ Stunde merkbare Mengen W. ab, jedoch schwerer wie das $Ba(NO_2)_2H_2O$, wobei auch geringe Zers. eintritt. Das wasserfreie Salz nimmt bei Zimmertemperatur wieder W. auf. Die Kristalle gehören dem hexagonalen System an und bilden die Kombination ∞P und OP. Bei 19,5° sind 62,83 g $Sr(NO_2)_2 \cdot H_2O$ in 100 ccm wss. Lsg. enthalten. — *Calciumnitrit* kann nicht gut durch A. in wss. Lsg. abgeschieden werden. Das Salz $Ca(NO_2)_2H_2O$ ist undeutlich kristallinisch und neigt zur Zers. Einige größere Kristalle zeigten die Kombination $\infty PP \cdot OP$. Ba-, Sr-, Ca-Nitrite bilden Mischkristalle. — *Magnesiumnitrit* läßt sich durch Umsetzung von $Ba(NO_2)_2$ mit $MgSO_4$ in Lsg. erhalten. Diese wird am besten im H-Strom eingeengt, wobei dann blätterige Kristalle mit $3H_2O$ zur Abscheidung kommen. Über konz. H_2SO_4 ging W. fort u. wahrscheinlich auch S., da eine Lsg. ohne Rückstand nicht mehr stattfand. — *Berylliumnitrit*, *Zinknitrit*, *Kadmiumnitrit* mit dem atomistischen Verhältnis $M : NO_2 = 1 : 2$ scheinen nicht beständig zu sein. — *Lithiumnitrit* kristallisiert in dünnen Prismen mit $^1/_2H_2O$. — *Thallonitrit* entspricht der Zus. $TlNO_2$, wenn es durch A. oder Eingen wss. Lsgg. auf dem Wasserbade abgeschieden wird. Schwach gelblich gefärbtes Salz, dessen Tl-Gehalt durch Kaliumpermanganat bei Ggw. von NH_3 ermittelt wurde.

Physikalisch-chemischer Teil. Messungen der Leitfähigkeit lehren, daß diejenigen der Erdalkalinitrite unter einander fast gleich sind, daß aber die Nitrite besser als die Nitrate leiten. Die Überführungszahl des Kations in $Ba(NO_2)_2$ beträgt 0,4123, diejenige des Anions 0,5877, die Beweglichkeiten $l_K = 43{,}29$ u. $l_A = 61{,}71$, während die des NO_2-Ions zu 53,4 gefunden ist. Durch Gefrierpunktsmessungen an 2- und $^1/_5$-n. Lsgg. von Bariumnitrit wurde der VAN'T HOFFsche Faktor i zu 2,54, resp. 2,48 ermittelt, der hingegen von ARRHENIUS nach Messungen von RAOULT zu 2,19 für $Ba(NO_2)_2$ berechnet wurde. Auch hieraus erklärt sich die höhere Leitfähigkeit der Nitrite den Nitraten gegenüber. (Z. anorg. Ch. **35**. 385—413. 8/7. [29/4.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

A. Holt jun., *Die Einwirkung von Wasserstoff auf Natrium.* Durch Erhitzen eines mit Na-Stücken beschickten Nickelschiffchens in einem Verbrennungsrohr, durch welches ein langsamer H-Strom geleitet wurde, wurde ein *Natriumhydrid* von der Zus. NaH gewonnen; dasselbe bestand aus farblosen, flachen Kristallen, einem haarigen, baumwollartigen Nd. und einem weißen Pulver. Letzteres setzte sich dicht am Glase ab, die haarige Substanz wurde neben und über dem Pulver gegenüber dem Schiffchen gebildet, wogegen die Kristalle von der Oberfläche des

Rohres aus sich nach beiden Seiten des Schiffchens hin erstreckten. Durch H_2O wird das Hydrid sofort unter B. von NaOH u. H zers., u. die gleiche Zers. findet in wenigen Minuten auch an der Luft statt; HCl wirkt unter Feuererscheinung u. Detonation gleichfalls sofort zers. Auch durch HNO_3, H_2SO_4, H_2S u. A. wird das Hydrid sogleich angegriffen, dagegen sind Ä., Bzl. u. Hg ohne Einw. Mit Phenol u. NH_3 reagiert es nur beim Erhitzen unter B. von Phenolnatrium, bezw. Natriumamid. Trockenes CO_2 greift das Hydrid bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, aber beim Erhitzen tritt unter B. von Kohle und Carbonat Rk. ein. Das partiell getrocknete Gas reagiert mit dem Hydrid bei gewöhnlicher Temperatur u. liefert Formiat u. Kohle. Beim Erhitzen mit Eisenoxyd liefert das Hydrid Ferrat. — Die Vereinigung von H mit Na scheint nur dann stattzufinden, wenn letzteres sich in dampfförmiger Form befindet, das Na reagiert vermutlich nur in partiell einatomigem Zustande. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 187. 1/7. [17/6.*].) HENLE.

Guntz und **Mentrel**, *Über das Bariumamid und -nitrid.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1902**. II. 1443; **1903**. I. 276). Nachzutragen ist folgendes. Um reines Bariumnitrid zu erhalten, führt man zweckmäfsig die Zers. des Bariumamids im Vakuum bei 400—450° aus. — Die Bildungswärme des Bariumnitrids: $Ba_3 + N_2 = Ba_3N_2$ ist von den Vff. nunmehr zu +149,4 Cal., die des Bariumamids: $Ba + 2NH_3 = Ba(NH_2)_2 + H_2$ zu +53,3 Cal. bestimmt worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 578—85. 20/6. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Guntz und **Mentrel**, *Einwirkung einiger Gase auf das Bariumammonium.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1902**. II. 1443.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Einw. von O auf die ammoniakalische Lsg. des Bariumammoniums entsteht im Gegensatz zu den Alkaliammoniumverbb. nur eine geringe Menge Superoxyd. Bei —50° werden 9,07%, bei —35° 7,5% des Ba in BaO_2, der Rest in BaO verwandelt. Beim Einleiten von Stickoxyd, NO, in die ammoniakalische Lsg. des Bariumammoniums bildet sich weifses *Bariumhyponitrit*, $Ba(NO)_2$ [nicht NO_2, bezw. $Ba(NO_2)_2$, wie l. c. irrtümlich angegeben ist]. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 585—87. 20/6. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

A. C. Christomanos, *Zur Verbrennung des Magnesiums.* Nur unter besonders günstigen Umständen, z. B. in reinem Sauerstoff, oder wenn man beim Erhitzen an der Luft die sich bildende Asche mittels der Bunsenflamme ständig weiter erwärmt, verbrennt das Magnesium glatt zu weifsem Oxyd. Das letztere entsteht hierbei in so feiner Verteilung, dafs nur ein geringer Teil desselben kondensiert werden kann. — Berührt man mit der Magnesiumflamme einen k. festen Körper, so bildet sich ein von weifsem MgO umgebener, bleigrauer bis tiefschwarzer Fleck. Durch Bewegen der Flammen lassen sich Schriftzüge erzeugen, welche meist leicht verwischbar u. in verd. HCl ll. sind, also von metallischem Mg herrühren. Auf einer glatten, vorher stark erhitzten Marmorfläche bildet sich dagegen ein aus Kohle bestehender, nicht verwischbarer („eingeätzter") und in HCl unl. Fleck, da, wie bekannt, CO_2 durch glühendes Mg zu C reduziert wird. — Die in analoger Weise auch auf kohlenstofffreien Materialien (Glas und Metallen) mittels der Mg-Flamme leicht hervorzurufenden, schwarzen Flecke wurden eingehend untersucht, da die B. eines *Magnesiumsuboxyds* möglich erschien, u. andererseits schon bekannt ist, dafs ähnliche schwarze Flecke auch mit anderen Metallen (Zn, Cu, Pb, Al, Au, Ag) erzeugt werden können, und ein Vergleich mit den bekannten Figuren, welche glühende Antimonkugeln auf k. Oberflächen hervorrufen, von Interesse war. — Den schwarzen Beschlag aus dem Magnesiumdampf, dessen B. bei der leichten Verbrennbarkeit dieses Metalls auffällig ist, erhält man in relativ reichlichster Menge, wenn man

die Magnesiumflamme ganz dicht über einer Glasplatte nicht allzu rasch hin und her bewegt. Von einem 2,5 mm breiten Mg-Band wurden hierbei 16,86% zu MgO verbrannt, während sich 83,14% als Dampf verflüchtigten; ein 6 mm breites Band lieferte 29,86% MgO und 70,14% Dampf. Hieraus ergibt sich, daſs zur Erzeugung von *Magnesiumlicht* die breiten Bänder geeigneter sind, weil von denselben mehr Metall mit leuchtender Flamme zu Oxyd verbrennt und sich weniger verflüchtigt. — 100 Tle. eines schwarzgrauen Beschlages enthielten 78,06% MgO u. 21,94% Mg.

Beim Abbrennen von Magnesiumband an freier Luft ist zwischen der blendenden Flamme und der weiſsglühenden Asche ein dunkler Hof zu bemerken, der aus unverbranntem Metalldampf besteht. Der schwarze Beschlag entzündet sich in der Bunsenflamme u. verbrennt mit blendendem, etwas rötlichgelbem Licht, bezw. verglimmt, falls er schon viel Oxyd enthielt, zu MgO. — Mit W. tritt lebhafte Rk. unter Entw. von Wasserstoff ein, während sich gleichzeitig $Mg(OH)_2$ bildet. SS. l. unter Aufbrausen zu Mg-Salzen. — Sämtliche Verss., die Existenz eines Magnesiumsuboxyds nachzuweisen, schlugen fehl. Durch Abschlämmen mit A. lieſs sich das Prod. in MgO und ein sehr magnesiumreiches, fast schwarzes Pulver trennen. — Die Scheidung des MgO vom Mg durch kohlensäurehaltiges W. gelang nicht, da sich das Metall mindestens ebenso schnell wie das Oxyd l. — Auch ein Herauslösen des Mg durch Hg war unmöglich, da sich dieses Metall erst mit sd. Hg amalgamiert. — Das *Magnesiumamalgam*, eine butterweiche, schlieſslich feste M., entwickelt mit W., besonders nach Zusatz von etwas S., stürmisch Wasserstoff. — Auch mit Natrium- oder Ammoniumamalgam, von denen besonders das letztere sich bei anderen Metallen sehr wirksam erwies, war eine glatte Amalgamierung des Mg nicht zu erzielen. — Die Ggw. von Spuren *Magnesiumnitrid* in dem schwarzen Beschlag ist leicht nachzuweisen, wenn man das Prod. mit W. zusammenbringt, filtriert, sobald die Gasentw. beginnt, u. das Filtrat mit Nesslers Reagens vermischt. Die hierbei auftretende rotgelbe Färbung zeigt die Anwesenheit von NH_3, das sich aus dem Nitrid unter Einw. des W. gebildet hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2076—82. 11/7. [15/6.] Athen. Univ.-Lab.) Stelzner.

Harry C. Jones, *Atomgewicht des Lanthans*. Die Differenz zwischen der vom Vf. gefundenen Atomgewichtszahl (vgl. Amer. Chem. J. **28**. 23; C. **1902**. II. 689) und der Best. von Brauner und Pavlíček (Proc. Chem. Soc. **17**. 63; C. **1901**. I. 1035) gibt Anlaſs, die möglichen Fehlerquellen der angewandten Methoden zu erörtern. Eine solche besteht bei der Unters. von Brauner in der ungleichförmigen Erhitzung des Oxyds in einem Pt-Tiegel, an dessen Rand die Substanz einen schwachen auf Änderung der Zus. deutenden Farbton angenommen hatte; durch Anwendung von Porzellantiegeln hat Vf. diesen Übelstand vermieden. Ferner ist bei Brauner die ungenügende spektroskopische Reinheitsprüfung zu bemängeln, während andererseits seine Angabe, daſs bei Erhitzung des Sulfats in der Mitte des Tiegels saures Salz zurückbleibe, am Rande aber basisches Salz sich bilde, wieder auf ungleichmäſsige Erhitzung zurückzuführen ist; bei zweckmäſsiger Versuchsanordnung läſst sich diese Fehlerquelle ausschlieſsen, womit der Einwand gegen die Best. als Sulfat hinfällig wird.

Vf. hat unter genauer Feststellung der völligen Abwesenheit sauren Sulfats einige sorgfältige Neubestst. ausgeführt, die den Mittelwert 138,80 ergeben (frühere Best. 138,77). Bei Erhitzung von weiſsem Lanthanoxyd in einem Pt-Tiegel, der nach Brauner in einen zweiten Pt-Tiegel gestellt wurde, nahm dieses am Rande eine mit der Zeit fortschreitende Färbung an; daſs dieselbe auf die B. eines höheren Oxyds zurückzuführen ist, wird durch die Gewichtsabnahme und Entfärbung im H-Strome wahrscheinlich gemacht; reines Oxyd bleibt unter diesen Umständen unverändert. Die aus der Wägung des gefärbten Oxyds berechneten Atomgewichts-

zahlen sind wie der BRAUNERsche Wert höher und variieren mit der Zeit der Erhitzung. — Zum Schluſs weist Vf. die gegen seine Best. des Atomgewichtes von Praseodym (140,46) erhobenen Einwände zurück; dieselbe gibt mit der von SCHEELE mit anderem Material und etwas abweichendem Verf. erhaltenen Zahl (140,40) so gute Übereinstimmung, daſs ihre Richtigkeit kaum bezweifelt werden kann. (Chem. News **88**. 13—15. 10/7. [April] JOHNS HOPKINS Univ.) MITTASCH.

E. I. van Itallie, *Reduktion von Eisenverbindungen unter dem Einfluſs des Sonnenlichts.* Gelegentlich der Darst. einer Ferroammoniumsulfatlsg. zum Titrieren wurde beobachtet, daſs das Sonnenlicht erhebliche reduzierende Wirkungen auf Lsgg. von Ferrisalzen ausübt. (Pharm. Weekblad **40**. 490—91. 20/6. Leiden.) HENLE.

A. Rosenheim, V. Samter u. J. Davidsohn, *Über Verbindungen des Thoriums.* Thoriumchlorid. Wird absoluter, mit HCl gesättigter A. mit frisch gefälltem Thorerdehydrat in Berührung gebracht, so löst sich dieses auf, und aus der Lsg. erhält man beim Eindunsten über H_2SO_4 die Verb. $Th(OH)_2Cl_2 \cdot 5H_2O$ als schneeweiſse Nadeln. Wird die Sättigung mit Thorerdehydrat nicht abgewartet, so entsteht häufig ein Oxychlorid $Th(OH)Cl_3 \cdot 7H_2O$. Aus den Mutterlaugen der beiden Verbb. namentlich, wenn sie schwach wasserhaltig sind, kristallisiert das *Thoriumtetrachlorid* aus, von dem zwei Hydrate beobachtet wurden: *Oktohydrat*, $ThCl_4 \cdot 8H_2O$, prismatische Nadeln, *Enneahydrat*, das vielleicht mit dem von KRÜSS beschriebenen Heptahydrat identisch ist, wasserklare, rhombische Kristalle. — Doppelsalze des Thoriumchlorids scheinen auſser einem von ROSENHEIM u. SCHILLING beschriebenen *Pyridinchlorhydrat* nicht beständig zu sein. — Thoriumbromid, $Th(OH)_2Br_2 \cdot 4H_2O$, konnte in der beim Oxychlorid beschriebenen Weise gewonnen werden. Es bildet mkr. Nadeln. $Th(OH)Br_3 \cdot 10H_2O$ entsteht wie die analoge Cl-Verb. und scheidet sich in Blättern aus. — *Thoriumtetrabromid*, $ThBr_4 \cdot 10H_2O$, drusenförmig verwachsene Nadeln. — Thoriumjodid, $Th(OH)J_3 \cdot 10H_2O$, farblose, sich am Licht zersetzende Prismen. — *Thoriumtetrajodid*, $ThJ_4 \cdot 10H_2O$, Nadeln, die aus Prismen zusammengesetzt sind. — *Thoriumdoppelfluoride.* Wegen der Unlöslichkeit des Thoriumfluorids und der Alkalithoriumfluoride in W. und HF läſst sich nicht entscheiden, ob die erhaltenen Ndd. eine bestimmte Zus. haben oder Gemische sind. $K_2ThF_6 \cdot 4H_2O$ wird aus Thoriumhydrat mit einer Lsg. von KF bei Ggw. von HF erhalten. Einem anderen Prod. kommt vielleicht die Formel $KTh_2F_9 \cdot 6H_2O$ zu. Die Zus. einer dritten Verb. kann durch $KThF_5 \cdot H_2O$ wiedergegeben werden, von der auch die wasserfreie Form zu existieren scheint. Mit dem Rubidiumfluorid wurde ein anscheinend amorphes Pulver der Formel $RbThF_5 \cdot 3H_2O$ erhalten. — Thoriumdoppelsulfate. Im Gegensatz zu früheren Angaben erwies sich das *Kaliumthoriumsulfat*, $K_4Th(SO_4)_4$, als wasserfrei. Das von CHYDENIUS beschriebene Doppelsalz konnte nicht dargestellt werden. — *Natriumthoriumsulfat* kann durch Schütteln von Natriumsulfatlsg. mit überschüssigem Thoriumsulfat und Eindunsten des Filtrats als in k. W. ll. Nadeln erhalten werden = $Na_2Th(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$; aus verd. Lsgg. entsteht das Tetrahydrat $Na_2Th(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$. In gleicher Weise bildet sich *Ammoniumthoriumsulfat*, $(NH_4)_4Th(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. Ist die Ammoniumsulfatlsg. im Überschuſs vorhanden, so kristallisieren wasserklare cm groſse Tafeln aus. $(NH_4)_8Th(SO_4)_6 \cdot 2H_2O$. Einmal wurde ein drittes Salz, $(NH_4)_2Th(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, dargestellt, das dem Natriumthoriumdoppelsalz entsprach. — Thoriumdoppelcarbonate. Setzt man zu einer Thoriumsalzlsg. so lange Natriumcarbonat, als sich der entstehende Nd. wieder löst, und gibt dann A. hinzu, so fällt ein weiſses Kristallpulver, $Na_6Th(CO_3)_5 \cdot 12H_2O$. Mit besserer Ausbeute verläuft die B., wenn man in Natriumbicarbonatlsg. Thoriumhydrat einträgt. In der gleichen Weise ist die Kaliumverb. $K_6Th(CO_3)_5 \cdot 10H_2O$ erhältlich. Dem Ammoniumsalz kommt die Formel $(NH_4)_2Th(CO_3)_3 \cdot$

$6H_2O$ zu, während das Thalliumthoriumcarbonat wie die Alkaliverbb. zusammengesetzt ist, $F_5Th(CO_3)_5$. — Thoriumdoppeloxalate. Neu und einigermaßen rein in weißen Krusten konnte *Natriumthoriumdoppeloxalat*, $Na_4Th(C_2O_4)_4 \cdot 6H_2O$, abgeschieden werden. — Thoriumdoppeltartrate. Aus einer Lsg. von Thoriumhydrat in Kaliumbitartrat kristallisiert beim Einengen $ThO:(C_4H_4O_6K)_2 \cdot 8H_2O$ in weißen Prismen. In der gleichen Form existiert das Na-Salz $ThO:(C_4H_4O_6NH_4)_2 \cdot 3H_2O$, in glänzenden Krusten das NH_4-Salz $ThO:(C_4H_4O_6NH_4)_2 \cdot 3H_2O$. Aus diesen Verbb. läßt sich durch Alkali das Thorium nicht fällen, woraus man auf eine komplexe Thoriumweinsäure schließen kann, deren Existenz durch Best. des spezifischen Drehungsvermögens bestätigt wurde. Diese wird, wie aus den Tabellen des Originals hervorgeht, leicht hydrolytisch gespalten. Das Maximum der Drehungssteigerung tritt ein, wenn das genaue Molekularverhältnis $Th(NO_3)_4$ auf 1 Mol. $C_4H_6O_6$ zusammengebracht wurde. Nach diesen Unterss. wurde die Existenz von den obigen abweichender Verbb. vermutet, die denn auch in der Tat sich isolieren ließen. — *Thoriummonoweinsaures Kalium*, $K_2(ThO)C_4H_2O_6 \cdot 4H_2O$, u. *Thoriummonoweinsaures Ammonium*, $(NH_4)_2ThO \cdot C_4H_2O_6 \cdot 4H_2O$. Deren Konstitution ist wohl durch die Annahme erklärbar, daß wie im Kupfertartrat der Hydroxylwasserstoff durch ThO ersetzt ist: $(CO_2R)_2:(CHO)_2:ThO$. — *Thoriumtartrat* entsteht aus Thoriumsalzlsg. und Weinsäure, wobei sich die ersten amorphen Ausscheidungen immer wieder lösen. In Übereinstimmung mit anderen Autoren kommt ihm die Zus. $Th_2O_2(C_4H_4O_6)_4 \cdot 20H_2O$ zu, die scheinbar kompliziert, sofort wesentlich vereinfacht wird, wenn man die Annahme macht, daß der Körper das Salz der Thoriumdiweinsäure ist, $[ThO(C_4H_4O_6)_2]_2 \cdot Th \cdot 20H_2O$. — Thoriumdoppelmalate. Die nicht krystallisierten, sondern als glasige Massen isolierten Doppelmalate sind Salze einer Diäpfelsäure; sie lassen durch Alkali Thorium ausfallen. $ThO:(C_4H_4O_5K)_2 \cdot 4H_2O$; $ThO:(C_4H_4O_5Na)_2 \cdot 6H_2O$; $ThO:(C_4H_4O_5NH_4)_2 \cdot 4H_2O$. — Verbindungen des wasserfreien Thoriumchlorids mit organischen sauerstoffhaltigen Körpern. Die Neigung der Chloride schwach elektropositiver Elemente, mit NH_3, Aminen und sauerstoffhaltigen Körpern Verbb. einzugehen, sollte auch am Th untersucht werden und konnte, wenn auch in schwächerem Grade, an $ThCl_4$ nachgewiesen werden. Letzteres gewinnt man durch Überleiten von Cl über erhitztes ThO. Es bildet eine kristallinische, luftbeständige, schwer sublimierbare M., die nur durch wenig Oxychlorid verunreinigt ist. Wird $ThCl_4$ mit A. gekocht, so entstehen große prismatische, alkoholhaltige Kristalle: $ThCl_4 \cdot 4C_2H_5OH$. Mit Acetaldehyd entsteht die Verb. $ThCl_4 \cdot 2CH_3CHO$. Zimtaldehyd reagiert in äth. Lsg. mit $ThCl_4$ unter B. langer, gelber Nadeln. $ThCl_4 \cdot 2C_6H_5CHCHCHO$. Benzaldehyd bildet ein Anlagerungsprod. u. ein *Thoriumdibenzoylchlorid*, $Th(C_6H_5CO)_2Cl_2$, zu denen die Analysen jedoch nicht exakt stimmen. — *Acetonthoriumchlorid*, $ThCl_4 \cdot 2CH_3COCH_3$. Oxysäureester reagieren unter Salzsäureaustritt und B. atomistischer Verbb.; z. B. Salicylsäuremethylester bildet $ThCl_3OC_6H_4CO_2CH_3$, Salicylaldehyd $ThCl_3 \cdot OC_6H_4 \cdot CHO$. Auch mit Milchsäureäthylester erhält man ein weißes Kristallpulver. Ganz ähnlich scheint der Reaktionsverlauf mit 1—3 Diketonen wie Acetylaceton, deren Prodd. indessen nicht analysenrein erhalten wurden. (Z. anorg. Ch. **35**. 424—53. 8/7. [5/5.] Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.) MEUSSER.

W. Marshall Watts, *Atomgewicht des Radiums.* Für die Spektra von Ra einerseits, H, Ba, Ca andererseits scheinen beide Beziehungen zu den Atomgewichten zu gelten, die der Vf. früher mitgeteilt hat (s. Philos. Mag. [6] **5**. 203; C. **03**. I. 553). Verschiedene miteinander gut übereinstimmende Berechnungen liefern für das Atomgewicht des Ra den Mittelwert 224,89, der mit der von Frau CURIE gefundenen Zahl 225 nahe zusammenfällt. (Philos. Mag. [6] **6**. 64—66. 1/7.) MITTASCH.

R. J. Strutt, *Absorption des Lichtes durch Quecksilber und seinen Dampf.* Dem

Unterschied von metallischem Hg und seinem Dampf hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit (s. Philos. Mag. [6] **4**. 596; C. **1902**. II. 1442) entsprechen analoge Unterschiede hinsichtlich der Lichtabsorption. Eine 3 m lange Schicht gesättigten Hg-Dampfes absorbiert beim Kp. des Hg nur äufserst wenig von dem Licht einer Paraffinkerze, während eine dünne Schicht festes Hg (hergestellt nach DEWAR durch Kondensation des Dampfes mittels fl. Luft) einen hohen Absorptionskoeffizienten zeigt. Durch Berechnung wird gefunden, dafs zur Erzielung des gleichen Absorptionseffektes dampfförmiges Hg von der 10^7fachen M. erforderlich ist. (Philos. Mag. [6] **6**. 76—78. 1/7. Cambridge. Trinity College.) MITTASCH.

R. J. Strutt, *Herstellung und Eigenschaften eines stark radioaktiven Gases von metallischem Quecksilber.* Ein positiv geladener erhitzter Cu-Cylinder erfährt in Luft einen beträchtlichen Stromverlust, der durch radioaktive, vom Cu ausgehende Gase bedingt ist. Eine stark aktive Luft erhält man, wenn man dieselbe mehrfach durch Hg von höherer Temperatur (ca. 300°) hindurchgehen läfst. Das Hg wird durch diese Behandlung erschöpft, erlangt aber die frühere Fähigkeit durch längeres Stehen zurück. Wird die aktivierte Luft in dem Behälter durch frische ersetzt, so nimmt diese induzierte Aktivität an, die etwa $^1/_6$ der ursprünglichen beträgt und in 20 Minuten auf den halben Wert sinkt. Die Hg-Emanation fällt ähnlich wie die des Ra in geometrischer Progression und erreicht den halben Wert in 3,18 Tagen. (Philos. Mag. [6] **6**. 113—16. 1/7. Cambridge. Trinity College.) MITTASCH.

Houllevigue, *Einwirkung von Jod auf durch kathodische Zerstäubung erhaltene Kupferhäutchen.* In die Nähe einer mit einer solchen Cu-Schicht überzogenen Glasplatte (s. C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 626; C. **1902**. II. 1377) wird ein Stück Jod gebracht, dessen Dampf mit dem Cu Jodkupfer bildet; die Dicke der Schichten wird durch Wägung, bezw. auf optischem Wege bestimmt. Cu-Schichten unterhalb 40 $\mu\mu$ Dicke lassen sich nicht mehr auf diese Weise jodieren; ebenso bleibt, wenn einige Zeit nach B. eines Jodkupferringes die ganze Kupferschicht den Joddämpfen ausgesetzt wird, um jenes zentrale Gebiet eine vollständig oder teilweise unangreifbare Cu-Zone bestehen, wie die nachträgliche Behandlung mit verd. $Na_2S_2O_3$-Lsg. zeigt. Hieraus wird geschlossen: Das kleinste Cu-Molekül, das mit Joddampf chemisch zu reagieren vermag, hat Dimensionen von der Gröfsenordnung 40 $\mu\mu$; sein Gewicht ist ca. $5 \cdot 10^{-18}$ mg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 47—50. [6/7.*].) MITTASCH.

Walter Straub, *Beobachtungen und Versuche über Reaktionen zwischen gelbem Phosphor und Kupfer in wässriger Lösung.* I. Vorgänge im System Phosphor—Kupfersulfat—Wasser. P wird in einer wss. Lsg. von $CuSO_4$ nach einigen Minuten schwarz, ist dann undurchsichtig und reagiert nicht mit Luftsauerstoff, da es nicht raucht u. keinen Ozongeruch gibt. In der Lsg. verändert sich die schwarze Farbe bald in dunkelrot und schliefslich in die hellrote des reinen Cu. In verd. Lsgg. wird der P nur zum Teil mit Cu bedeckt, obgleich sonst alle Farben durchlaufen werden. Wird die Konzentration des Cu konstant erhalten, so wächst der Überzug solange P im Kern vorhanden ist, jedoch durchaus nicht konzentrisch. Zwischen Metall und unverändertem P liegt immer der schwarze Körper, der zeitlich den ersten Überzug bildet; seine Dicke ist inkonstant, seine Zus. konnte nicht genau ermittelt werden, er besteht aber jedenfalls aus Cu und P (im Verhältnis 3 : 2 oder 5 : 2) und wird als *Kupferphosphür* zu bezeichnen sein. In der Lösung wird Phosphorsäure gebildet. Vf. hat in einer Versuchsreihe festgestellt, wie grofs die in Rk. getretene S. ist, und gefunden, dafs die Menge des P nur dann in einem konstanten Verhältnis zur Menge des reduzierten $CuSO_4$ steht, wenn die Reduktion entweder nicht beendet oder unter Luftabschlufs sich abspielte. Gleichzeitig bestätigte sich, dafs die Rk. mit der Reduktion des $CuSO_4$ noch nicht zum Stillstand kommt, sondern noch einem anderen Gleichgewicht zustrebt. In dem Moment be-

endeter Reduktion des vorhandenen $CuSO_4$ ist das Verhältnis $H_2SO_4 : H_3PO_4$ in Molen 1 : 0,5, und hiernach reduziert 1 Mol. P rund 2 Mol. Cu. Der Sauerstoff, welcher zur Oxydation des P verbraucht wird, kann wohl nur aus dem W. stammen, da der an Cu gebundene als H_2SO_4 wiedergefunden wird, wahrscheinlich auch dann, wenn die Rk. bei Luftzutritt vor sich geht. Das hier reduzierte Cu ist säurebeständig, wie auch sonst und wird nur unter gleichzeitiger Einw. von Luftsauerstoff gelöst. Daſs Lsg. hier nicht stattfindet, deutet daraufhin, daſs der Sauerstoff zur Oxydation des überschüssigen P verbraucht wird. Die Empfindlichkeit für die Abscheidung des Cu durch P findet ihre Grenze in der Verdünnung des $CuSO_4 + 5H_2O$: W $1 : 10^5 — 1 : 10^6$. Sie ist demnach wohl die schärfste der bekannten.

II. Vorgänge im System Kupfer + Wasser + Phosphor + Sauerstoff. Auch in dieser Zusammenstellung findet im Laufe längerer Zeit die Abscheidung von Cu nach den oben skizzierten Stufen statt. H_3PO_4 kann in der überstehenden klaren Lsg. qualitativ bestimmt werden. Das Phosphür ist in dieser Anordnung als dunkle Flüssigkeitszone zuerst um den P gelagert und an dessen Ggw. gebunden. Es lieſs sich nicht entscheiden, ob es kolloidal gelöst oder in Aufschwemmung vorhanden war. Ebenso notwendig wie P ist aber O, und in seiner Ggw. entsteht das Phosphür unbedingt. Welche Vorgänge treten vor der B. des Phosphürs auf? Wahrscheinlich ist, daſs P zur S. oxydiert CuO als Phosphat löst, das dann in der Umgebung des P reduziert wird. Hierfür sprechen die Erscheinungen in einer Anordnung, bei welcher Phosphoröl ringförmig auf W. schwimmt, in welches ein Kupferblech eintaucht. Nach einiger Zeit ist die untenstehende Fl. schwarz geworden. Läſst man nun Luft auf sie wirken und bringt sie ohne den Kupferstreifen von neuem mit dem Öl zusammen, so tritt wieder Fällung ein, und zwar jedesmal, bis im Öl kein P mehr enthalten ist. Gleichzeitig nimmt das W. saure Rk. an, und H_3PO_4 kann qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Der Phosphor wird also durch Luftsauerstoff oxydiert, sein mit Cu verbundenes Oxydationsprod. durch P reduziert, dies dann wieder oxydiert etc. „Das Kupferphosphür ist als intermediärer Sauerstoffüberträger tätig.“ (Z. anorg. Ch. **35**. 460—73. 8/7. [9/5.] Leipzig. Pharmak. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

C. A. Mitchell, *Einige Reaktionen des Vanadins.* Ammoniumvanadat gibt mit Gallussäure eine schwarze Tinte, welche angeblich zuerst von BERZELIUS angegeben worden ist. Schon ÄPPELBAUM hat (DINGL. Pol. J. **271**. 423) auf die geringe Haltbarkeit dieser Tinte hingewiesen, welche Vf. bestätigen kann. Das von SCHLUTTIG-NEUMANN für Eisensalze aufgestellte Gesetz, daſs diese mit Körpern, welche 3 OH-Gruppen enthalten, Tinten geben, gilt auch für Vanadinsalze. Aber diese Tinten verblassen in der Schrift, wie in Substanz, und werden gelb, offenbar durch Reduktion des Vanadats.

Diese Beobachtung gab dem Vf. die Veranlassung, die Einwirkung von organischen SS. auf Vanadinsalze zu studieren. 1%ige Lsgg. von Oxalsäure und Ammoniummetavanadat werden beim Vermischen hellgelb und beim Erhitzen schnell blau. In konz. Lsg. scheiden sich blaue Kristalle, vermutlich eines Oxalats von V_2O_4 ab. Weinsäure und Citronensäure verhalten sich ebenso, Äpfelsäure wirkt schwächer reduzierend.

Behandelt man eine Lsg. von Ammoniummetavanadat mit einer salzsauren Lsg. von H_2O_2 und gibt dann einige Tropfen einer Oxalsäurelsg. zu, so entsteht sofort eine rubinrote Farbe, vermutlich eines Salzes von V_2O_5. Das Rot entsteht ebenso durch Oxydation der mit Oxalsäure eingetretenen Blaufärbung durch H_2O_2. Bei Abwesenheit anorganischer Reduktionsmittel, wie SO_2, kann diese Rk. zum Nachweis von Oxalsäure dienen. Man gibt 2 Tropfen H_2O_2 zu 1 ccm einer 0,5%igen Lsg. von Ammoniumvanadat und fügt 0,2 ccm einer 1%igen Oxalsäurelsg. zu, wobei

sofort starke Rötung erfolgt. Weinsäure gibt erst mit 2 ccm einer 10%igen Lsg. einen roten Schimmer. Citronensäure und Äpfelsäure wirken noch erheblich schwächer reduzierend. Bernsteinsäure und Phtalsäure wirken erst bei Anwendung h. gesättigter Lsgg. der SS. Die Rk. kann ferner zu einer einfachen Unterscheidung von Chromaten und Vanadaten dienen. Die durch H_2O_2 oxydierte Lsg. eines Chromats wird durch Oxalsäurezzubatz erst blau, dann grün, schliefslich violett oder blaugrün, die Lsg. eines Vanadats dagegen rot. (The Analyst **28**. 146—47. Mai [4/3.].) Woy.

Organische Chemie.

W. A. Bone und **R. V. Wheeler**, *Die langsame Oxydation des Methans bei niedrigen Temperaturen. II.* (vgl. J. Chem. Soc. London **81**. 535; C. **1902**. I. 851). Zur genaueren Unters. langsamer Verbrennungsprozesse haben die Vff. einen besonderen App. konstruiert; derselbe besteht im wesentlichen aus einem geschlossenen System, in welchem das reagierende Gasgemisch Tag und Nacht ununterbrochen u. gleichförmig zirkulieren kann erstens über eine erhitzte Fläche, deren Temperatur konstant erhalten wird, und zweitens durch geeignete Wasch- und Kühlgefäfse zur Entfernung löslicher und kondensierbarer Zwischenprodd. Ein zweckmäfsig eingerichtetes Manometer gestattet die Ablesung des Druckes in bestimmten Zwischenräumen, so dafs die Geschwindigkeit der Oxydation gemessen werden kann. — Mit Hilfe dieses App. ausgeführte Verss. über die Wechselwirkung zwischen *Methan* (2 Vol.) u. Sauerstoff (1 Vol.) bei 450° u. 500° bestätigten die schon früher von den Vff. gezogenen Schlüsse, dafs weder H, noch C in irgend einem Stadium der Oxydation in Freiheit gesetzt werden, und dafs die Endprodd. einfach aus CO, CO_2 u. Dampf bestehen; sie lehren ferner, dafs als Zwischenprod. vorübergehend Formaldehyd gebildet wird. Bei einem Vers. wurden 13%, bei einem anderen 22% des verbrannten Methans in Form von Formaldehyd erhalten; derselbe wurde aus dem Reaktionsbereich rasch dadurch entfernt, dafs das Reaktionsgemisch jedesmal, wenn es das Gefäfs mit der erhitzten Fläche verlassen hatte, durch k. W. geleitet wurde. — Die Oxydation des Methans verläuft in folgenden Zwischenstufen: Zunächst bildet sich gleichzeitig Formaldehyd und Dampf, indem sich die bimolekulare Rk. $CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O$ abspielt; darauf erfolgt eine weitere Oxydation des Formaldehyds zu CO, CO_2 und Dampf. Diese letztere ist vermutlich das Resultat zweier nebeneinander herlaufender Rkk., nämlich der bimolekularen Rk. $CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O$ und der trimolekularen Rk. $2\,CH_2O + O_2 = 2\,CO + H_2O$. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 191—92. 1/7. [17/6.*].) Henle.

Wl. Ipatjew und **Ogonowsky**, *Über die Anlagerung von Haloidwasserstoffen an Äthylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer Lösung.* Während die Addition der gasförmigen oder in W. gel. Haloidwasserstoffsäuren sich nach der Markownikowschen Regel so vollzieht, dafs das Halogen an das wasserstoffärmste C-Atom tritt, verläuft diese Rk. in Eg. partiell anomal, d. h. unter Addition des H-Atoms der SS. an das wasserstoffärmste C-Atom. — Diese auch in anderen Fällen (vgl. die vier nachstehenden Reff.) beobachtete Abweichung wurde eingehend am *Isobutylen* (I.) verfolgt, doch gelang es noch nicht, die hierbei anzunehmende besondere Wirkung der Essigsäure aufzuklären. Das erforderliche *Isobutylen* (I.) wurde sowohl aus *prim.* Isobutyljodid, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2J$, mittels alkoh. Kali als auch pyrogenetisch aus Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH$, dargestellt. Mit wss. HBr vereinigte es sich glatt

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C : CH_2$ II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CBr \cdot CH_3$ III. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH \cdot CH_2Br$

zu *tert. Butylbromid* (II.) vom Kp. 72—74°, das sich bei 30—40 Min. langem Erwärmen mit W. völlig l. Mit 40%ig. HBr-Eg. wurde dagegen ein bei 72—83° sd.

Bromid gewonnen, das neben dem *tert.* Bromid, noch etwa 6% *prim. Butylbromid* (III.) enthielt. Letzteres sd. bei 87—95°, ist in W. unl. und liefert mit alkoh. Kali Isobutylen und *prim. Äthylisobutyläther*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1988—90. St. Petersburg. Lab. d. MICHAELOWschen Artillerie-Akad.)

STELZNER.

Wl. Ipatjew, *Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen.* (*Vierte Mitteilung: Neue Darstellungsweise von Äthylenkohlenwasserstoffen.*) Leitet man AA.-Dämpfe bei 500—600° durch ein mit Bruchstücken eines Graphittiegels gefülltes Glasrohr, so erfolgt fast ausschliefslich ein Zerfall der AA. in Olefine u. W. (Vf., Ber. Dtsch. chem Ges. **35**. 1047; C. **1902**. I. 1269). Das wirksame Prinzip der Graphitm. ist hierbei, wie sich inzwischen herausgestellt hat, das *Aluminiumoxyd*; unter Benutzung desselben lassen sich *Äthylenkohlenwasserstoffe* bequem *aus AA. darstellen*, wenn man die AA.-Dämpfe durch ein mit diesem Kontaktagens gefülltes Kupferrohr leitet, das in einem luftbadähnlichen, besonders konstruierten Gasofen erhitzt wird. Die Enden des Rohres werden, um ein Verkohlen der Korkstopfen zu verhüten, mit W. gekühlt, welches durch kleine Bleischlangen läuft; durch Asbestfutterale wird das Rohr gegen Wärmeverlust geschützt; bis 550° kann die Temperatur mittels eines Hg-Thermometers gemessen werden, für höhere Temperaturen dient das Pyrometer von LE CHATELIER, welches mit Draht an dem Kupferrohr befestigt wird. — Wie der Vf. bereits gezeigt hat, zerfällt der *Äthylalkohol* im Glasrohr oberhalb 600° 1. in Aldehyd u. Wasserstoff, 2. in Äthylen u. W. — Bei Ggw. von Al_2O_3 beginnt die Zers. schon bei 350° und liefert ausschliefslich Äthylen u. W.; Spuren von Aldehyd entstehen nur, falls Luft im Rohr vorhanden ist. — Ersetzt man das Al_2O_3 durch *Kupfer-*, *Blei-* oder *Nickeloxyd*, so werden die Oxyde rasch reduziert, und das entstandene, äufserst fein verteilte Metall wirkt dann als Kontaktagens. — Füllt man das Rohr mit *Zink*, so beginnt die Rk. bei etwa 520°; der A. zerfällt in Aldehyd und H_2, während gleichzeitig etwas Äthylen entsteht infolge der Kontaktwirkung sich bildenden Zinkoxyds. — Das metallische *Platin* übt, im Gegensatz zum Cu, Kontaktwirkung aus; es zers. den A. von etwa 540° ab, und zwar zerfielen von 23 g A. 6 g in $C_2H_4 + H_2O$, der Rest in $C_2H_4O + H_2$; gleichzeitig entstand etwas Kohle.

Theorie der Kontaktreaktionen. Der Vf. erwidert zunächst SABATIER und SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 738; C. **1903**. I. 955), welche seine Annahme einer intermediären B. von Metalloxyden nicht gelten lassen wollen, und betont dann die theoretische Bedeutung, welche die Nichtbildung von Aldehyd bei der Zers. des A. durch Al_2O_3 besitzt. Hierdurch wird eine Modifikation der OSTWALDschen Definition der Kontaktagenzien erforderlich, bei welcher auch Temperatur und Zeit berücksichtigt werden. Nach IPATJEW sind die Kontaktagenzien Transformatoren, welche die eine oder andere Art vorhandener Energie in chemische Energie umwandeln, deren Spannung dann gewisse Veränderungen des Systems bedingt. Die chemische Energie des Kontaktagens kann hierbei unter Umständen sehr klein sein; trotzdem wird sie, in Berührung mit geeigneten Substanzen, bei entsprechenden Druck- u. Temperaturverhältnissen, sowie beim Aufwand eines gewissen Quantums anderer Energie starke chemische Wirkungen auszulösen vermögen.

Pyrochemische Zers. der Homologen des Äthylalkohols mittels Al_2O_3. Der *n-Propylalkohol* zerfiel bei 560° in W. und ein sehr reines *Propylen*; aus dem *i-Propylalkohol* ergab sich dagegen bei 360° ein Propylen, dem 4% H u. Paraffine beigemischt waren. — Der *Isobutylalkohol* zerfällt bei 500° in W. und sehr reines *Isobutylen*. Die frühere Angabe, dafs das mittels Graphitm. aus dem A. gewonnene Olefin wegen seines Verh. gegen HBr in Eg. ein Gemisch sei, ist nach den im veranstehenden Ref. mitgeteilten Erfahrungen hinfällig geworden. — In der Tat charakterisierte sich das wie früher bereitete Isobutylen durch sein Verh. gegen

H_2SO_4 und wss. Halogenwasserstoffsäuren als im wesentlichen einheitlich; mit HJ in Eg. ergab es ein homogenes, in W. völlig l. Jodid vom Kp. 97—100°. — Eine Probe *n. Butylalkohol*, die bei 500—520° zers. wurde, enthielt viel Isobutylalkohol; in dem gewonnenen Olefin fanden sich deshalb nur 25—30° *n. Butylen*. — Der *Gärungsisoamylalkohol* zerfällt schon bei 350° in W. und *Amylen*; dieses letztere ist ein Gemisch von *gem-Methyläthyläthylen*, $CH_2 \cdot C(C_2H_5) : CH_2$, *Isopropyläthylen*, $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH_2$, und *Trimethyläthylen*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3$. Die beiden ersteren Olefine sind n. Prodd., da der Gärungsamylalkohol immer ein Gemisch von *gem*-Methyläthylalkohol und Isobutylcarbinol ist, während das dritte der genannten Olefine durch „Kontaktisomerisation" (s. das nachstehende Ref.) aus dem zweiten hervorgeht. — Das Amylengemisch (Kp. 26—41°) wurde mit H_2SO_4 geschüttelt, wobei das Isopropyläthylen (Kp. 21—24°) ungel. blieb. — Als 70 g des ursprünglichen Amylens mit Brom in Ä. behandelt wurden, resultierten 160 g Bromid (Kp_{10}. 70—75°); diesem wurde mit alkoh. Kali zunächst 1 Mol. HBr entzogen und das so entstandene ungesättigte Bromid (Kp. 110—130°) dann mit alkoh. KOH 10 Stunden auf 150° erhitzt. Das Rk-Prod. enthielt *Dimethylallen* (Kp. 40—44°) und *Äthylvaleryläther*, $CH_2 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot O \cdot C_2H_5$ (Kp. 115—120°), neben etwas Isopropyläthylen. Der erstgenannte KW-stoff kann aus Isopropyläthylen- und Trimethyläthylenbromid, der Äther dagegen nur aus *gem*-Methyläthyläthylenbromid entstanden sein. Die Ggw. des Trimethyläthylens im Amylen liefs sich ferner durch die Darst. des Nitrosochlorids vom F. 72—75° und des Nitrosats vom F. 95—96° beweisen. — Das *Dimethyläthylcarbinol*, $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot OH$, liefert mit Al_2O_3 bei 380° W. und ein Amylen, welches aus *Trimethyläthylen* und *gem-Methyläthyläthylen* bestand, da sein Dibromid beim Erhitzen mit PbO und W. Methylisopropylketon nur Methyläthylacetaldehyd ergab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1990—2003. 11/7. [27/5.] St. Petersburg. Lab. d. MICHAELOWschen Artillerie-Akad.) STELZNER.

Wl. Ipatjew, *Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen.* (*Fünfte Mitteil.: Kontaktisomerisationen.*) Wie im voranstehenden Ref. mitgeteilt wurde, ergibt die Kontaktzers. des Gärungsamylalkohols mit Al_2O_3, neben den normalen Prodd. *Isopropyläthylen* u. *gem-Methyläthyläthylen*, auch erhebliche Mengen von Trimethyläthylen. — Bekanntlich besteht das bei 23—28° sd. *Amylen*, welches man aus dem Jodid des Gärungsamylalkohols mit alkoh. KOH erhält, nur aus den erstgenannten beiden KW-stoffen. 77 g eines solchen Amylens wurden in 40 Min. bei 540—560° durch ein Cu-Rohr mit Al_2O_3 geleitet; das Olefin, welches bei dieser Temperatur seinem Zersetzungspunkt nahe ist, ergab 6 Liter eines Gases, das aus 38% Äthylenen und 62% Paraffinen + Wasserstoff bestand, sowie 62 g eines bei 29—30° sd. KW-stoffs, nebst 2—3 g Rückstand. Der KW-stoff lieferte mit Amylnitrit + HNO_3 in Eg. bei 95—96° schm. Kristalle von Trimethyläthylennitrosat. — Das hierdurch nachgewiesene *Trimethyläthylen* ist aus dem Isopropyläthylen hervorgegangen, da Verss. mit diesem KW-stoff in reiner Form zeigten, dafs er zwar beim Durchleiten durch erhitzte leere Glasröhren im wesentlichen unverändert bleibt, sich aber bei Ggw. von Al_2O_3 oberhalb 450° nahezu vollständig in Trimethyläthylen umlagert. — Letztere Rk. ist das Prototyp einer „*Kontaktisomerisation*". — Verss., das Trimethyläthylen mit Hilfe des gleichen Kontaktagens rückwärts zu Isopropyläthylen zu isomerisieren, blieben resultatlos, bezw. ergaben, dafs sich ein Teil des Ausgangsmaterials hierbei in einen in H_2SO_4 unl., bei 28—32° sd. KW-stoff unbekannter Konstitution umwandelt. — Wird Isopropyläthylen bei 500° durch ein mit gefällter und geglühter *Kieselerde* beschicktes Rohr geleitet, so geht es ebenfalls, und zwar etwa zur Hälfte, in Trimethyläthylen über.

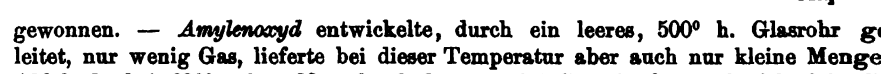
Kontaktisomerisation der Butylene. Bei der Kontaktzers. des Isobutylalkohols mit Al_2O_3 entsteht nur *Isobutylen*. Leitet man letzteres durch ein mit Graphit-

tiegelmasse gefülltes, auf 500° erhitztes Glasrohr, so entweicht ein Gas, das aus 70% Olefinen, 15,84% Wasserstoff und 14,2% Paraffinen besteht; mit wss. HJ liefert dasselbe *tertiäres Isobutyljodid*, während *Propylen* unabsorbiert bleibt. — Im Gegensatz hierzu enthält das bei der Einw. von geschm. $ZnCl_2$ auf Isobutylalkohol entwickelte Butylen neben Isobutylen noch bedeutende Mengen anderer Butylene. — Läfst man den A. in eine mit $ZnCl_2$ beschickte, rotglühende, eiserne Flasche eintropfen, so wirkt das Metall als Kontaktagens u. erzeugt, neben viel Wasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffen, *Isobutyraldehyd*. — Auch in einem Kupferrohr bei 550°, bezw. 360—370° ist das Resultat ein ähnliches. — Das $ZnCl_2$ wirkt mithin ganz anders als Al_2O_3 ein; es veranlafst die B. eines inhomogenen Butylens, weil neben der Kontaktwasserabspaltung hier auch eine Kontaktwasserstoffabspaltung einhergeht, welche die Entstehung von Aldehyd veranlafst. Vielleicht wird letztere Rk. durch kleine Mengen Zink veranlafst, die aus dem $ZnCl_2$ durch Einw. von H hervorgehen. — Als reines Isobutylen bei 600° über $ZnCl_2$ geleitet wurde, bildete sich ebenfalls kein Pseudobutylen. — Die Entstehung von α- und β-Butylen aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ ist nur so zu deuten, dafs bei dieser Rk. die Wasserabspaltung teils normal unter B. von $(CH_3)_2C:CH_2$ verläuft, teils aber zu Methyltrimethylen, $CH_2\langle CH(CH_3)\rangle CH_2$, führt, das dann (vgl. das nachstehende Ref.) sich sowohl zu $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$, als auch zu $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ aufspaltet. Diese vom Vf. schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1057; C. **1902**. I. 1269) verteidigte Auffassung läfst sich auch auf den Gärungsamylalkohol übertragen, in welchem Falle allerdings aufserdem noch Kontaktisomerisation eintreten kann. — Stark wasserentziehende Mittel, wie $ZnCl_2$, H_2SO_4, P_2O_5, werden im allgemeinen die Rk. immer nur nach derjenigen Richtung leiten, welche gleichzeitig eine höhere Anspannung der chemischen Energie erfordert, während Al_2O_3 und andere, schwächer wirkende Stoffe ihre wasserabspaltende Kraft nur bei gleichzeitiger Zufuhr von Wärmeenergie entwickeln u. auch dann nur das Hydroxyl mit demjenigen H-Atom abspalten, welches im Molekül am wenigsten fest haftet. — Die aus zwei inerten Stoffen, Al_2O_3 und SiO_2, zusammengesetzte *Porzellanerde* zerlegt den Äthylalkohol bei 500° in Äthylen und W. und spaltet den Isobutylalkohol bei 510° in der Art, dafs $^1/_6$ des Prod. aus α- und β-Butylen und $^5/_6$ aus Isobutylen, dem n. Derivat, bestehen. — Die Porzellanerde scheint hierbei die Tonerde an wasserabspaltender Kraft zu übertreffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2003—13. 11/7. [27/5.] St. Petersburg. Lab. d. MICHAELOWschen Artillerie-Akad.) STELZNER.

Wl. Ipatjew u. **W. Huhn**, *Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen. (Sechste Mitteilung: Kontaktisomerisationen cyklischer Kohlenwasserstoffe.)* Zur Sicherstellung der in der voranstehend referierten Arbeit gemachten Annahme über die B. anomaler Prodd. bei der Zers. des Isobutylalkohols durch wasserentziehende Mittel und Kontaktagenzien haben die Vff. die analoge Aufspaltung des Trimethylens u. seines *gem*-Dimethylderivats eingehender untersucht. — TANATAR, der schon früher die *Entstehung von Propylen aus Trimethylen* unter blofser Wärmeeinw. nachgewiesen hatte, zeigte neuerdings, dafs diese Isomerisation bei Ggw. von Platinmohr, W. und Luft schon bei 100°, ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. — Trocknes Trimethylen liefert, bei 360—370° äufserst langsam durch ein leeres Rohr geleitet, nur 1—2% Propylen; wendet man aber ein Kontaktagens (Platinmohr oder Al_2O_3) an, so werden bei der gleichen Temperatur bis zu 30, bezw. 15% des cyklischen KW-stoffs aufgespalten. — Noch weit leichter isomerisiert sich das *gem-Dimethyltrimethylen*, $CH_2\langle C(CH_3)_2\rangle CH_2$; als 8 g desselben innerhalb 1h 11′ bei 340—345° über Al_2O_3 geleitet wurden, entstanden 7,5 g *Trimethyläthylen*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_3$, vom Kp. 36—37°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2014

bis 2016. 11/7. [27/5.] St. Petersburg. Laboratorium der MICHAELOWschen Artillerie-Akademie.) STELZNER.

Wl. Ipatjew u. **W. Leontowitsch**, *Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen.* (*Siebente Mitteilung: Kontaktmetamerisationen.*) Wie bereits bekannt, lassen sich *α-Oxyde* mittels $ZnCl_2$ oder $PbCl_2$ (vgl. KRASSUSKY, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 543; C. **1902**. II. 1095) in Aldehyde und Ketone überführen. Die gleiche Umwandlung erleiden sie beim Durchleiten durch ein auf 500 bis 600° erhitztes Glasrohr. Ist in letzterem Fall ein Kontaktagens, z. B. Al_2O_3, zugegen, so beginnt die Rk. schon bei 200—300°, ohne daſs gleichzeitig, wie in ersterem Fall, Zers. der Produkte unter Gasentw. eintritt. — Derartige Umwandlungen, bei welchen die Isomerisation unter dem Einfluſs von Kontaktagenzien von einer Änderung der chemischen Funktion des Materials begleitet ist, bezeichnen die Vff. als *Kontaktmetamerisationen* und unterscheiden sie so von den in den beiden voranstehenden Reff. behandelten Kontaktisomerisationen, bei welchen sich die chemische Funktion der Stoffe nicht ändert. — *Äthylenoxyd* liefert mit Al_2O_3 bei 200° *Acetaldehyd;* aus *Propylenoxyd* (I.) bildeten sich bei 250—260° in Ggw. von Al_2O_3 *Propionaldehyd*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$, und kleine Mengen *Aceton*. — *Isobutylenoxyd* (II.) lieferte mit Al_2O_3 bei 210° u. 400° ausschlieſslich *Isobutyraldehyd*, $(CH_3)_2CH \cdot CHO$. — Aus einem *Trimethyläthylenoxyd* (III.), das etwas *gem-Methyläthyläthylenoxyd* (IV.) enthielt, wurden bei 250—260° *Methylisopropylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, u. kleine Quantitäten *gem-Methyläthylacetaldehyd*, $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CHO$,



gewonnen. — *Amylenoxyd* entwickelte, durch ein leeres, 500° h. Glasrohr geleitet, nur wenig Gas, lieferte bei dieser Temperatur aber auch nur kleine Mengen Aldehyd; bei 600° gaben 22 g Oxyd dagegen 6 l Gas (Olefine 32,3, CO_2 0,6, CO 20,6, Paraffine und H_2 37,5%), und im Destillat fanden sich *Methylisopropylketon* und *Methyläthylacetaldehyd*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2016—19. 11/7. [27/5.] St. Petersburg. Lab. d. MICHAELOWschen Artillerie-Akad.) STELZNER.

Henri Moissan, *Darstellung der Carbide und der Acetylenverbindungen der Carbide durch Einwirkung von Acetylengas auf die Alkali- und Erdalkalihydrüre.* Die Die Alkali- und Erdalkalihydrüre setzen sich bei 100° mit *Acetylen* zu Acetylenverbindungen der betreffenden Metallcarbide unter gleichzeitiger Entw. von H um: $2C_2H_2 + 2KH = C_2K_2 \cdot C_2H_2 + 2H_2$. Ausgeführt wurde diese Rk. mit Kalium-, Natrium-, Rubidium-, Cäsium- und Calciumhydrür. Auf diese Weise kann man bei relativ niedriger Temperatur von den Metallhydrüren zu den korrespondierenden Carbiden gelangen, da die Acetylenverbb. der Carbide das Acetylen bekanntlich beim Erhitzen im Vakuum abspalten. — Äthylen und Methan reagieren auf die Metallhydrüre bei 100° nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1522—25. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault und **A. Wahl**, *Darstellung der Salpetrigsäure- und Salpetersäureester.* Sämtliche primäre AA. lassen sich bei niedriger Temperatur durch FRANCHIMONTs absolute (réel) Salpetersäure glatt in Salpetersäureester überführen. Man trägt 1 Tl. des A. tropfenweise bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur in 3 Tle. der S. ein und gieſst das Reaktionsprod. auf Eis. — *Isoamylnitrat*, Kp. 147—148°. — *Normales Oktylnitrat.* Kp_{20}. 110—112°, D^4_0. 0,975, Geruch äth. *Normales Decylnitrat*, farblose Fl., Kp_{11}. 127—128°, D^4_0. 0,951. *Myristylnitrat*, Kp_{12}. 175—180° unter geringer Zers., erstarrt in Eis, wl. in A. — Die sekundären AA. werden durch absolute HNO_3 in die entsprechenden Ketone verwandelt, wobei letztere durch

die gleichzeitig entstehenden, gel. bleibenden nitrosen Dämpfe zu einem geringen Teil in die α-Diketonmonoxime übergeführt werden. So lieferte der sekundäre Caprylalkohol in einer Ausbeute von 75—80% *Methylhexylketon*. — Ein tertiärer A., Diäthylpropylcarbinol, wurde unter den gleichen Bedingungen völlig zers.

Leitet man überschüssiges Nitrosylchlorid unter Eiskühlung in ein äquimolekulares Gemisch von A. und trocknem Pyridin, so entsteht in sehr guter Ausbeute der Salpetrigsäureester des betreffenden primären, sekundären oder tertiären A. Da indessen die Kpp. der tertiären AA. und ihrer Salpetrigsäureester sehr nahe bei einander liegen, so ist die völlige Trennung beider schwer zu erreichen. — *Amylnitrit*, Ausbeute 80%. *Normales Oktylnitrit*, Kp. 174—175°. *Normales Decylnitrit*, Kp_{12}. 105—108°. *Sek. Oktylnitrit*, Kp_{12}. 65°. *Diäthylpropylcarbinolnitrit*, Kp. 155°. — Eine glatte Überführung der Nitrate und Nitrite in die entsprechenden Aldehyde gelang wider Erwarten nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1563—64. [22/6.*].)

DÜSTERBEHN.

Alwin Mittasch, *Notiz über eine mögliche Darstellungsweise einfacher organischer Schwefelverbindungen*. Beim Überleiten von CS_2-Dampf im H-Strome über erhitztes Nickelpulver hat Vf. statt der erwarteten (dem Nickelkohlenoxyd entsprechenden) Verb. $Ni(CS)_4$ Prodd. erhalten, die sich durch Geruch und Rk. mit HgO als *Alkylsulfide* kennzeichneten, deren nähere Unters. aber unterblieben ist. (J. pr. Chem. **68**. 103—4. [April.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.)

MITTASCH.

W. Potozki und **S. Gwosdow**, *Notizen. Acetylierung einiger ungesättigter Amine* (POTOZKI). Die Arbeit wurde unter gleichen Bedingungen ausgeführt, wie diejenige von L. MUSSELIUS (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 29; C. **1900**. I. 1071). Nach halbstündigem Erhitzen (in Nitrobenzol) bildet sich aus den Acetaten der primären Amine 87—95%, aus denjenigen der sekundären 40—50% Amid; die Acetate tertiärer Amide bilden keine substituierten Amide. — Unterss. mit ungesättigten, primären Aminen, Allylamin, Benzylamin, β-Methylhexamethylenamin gaben dieselben Zahlen, wie diejenigen mit gesättigten Aminen. Die Methode der Acetylierung ist also auch zur Charakterisierung ungesättigter Amine verschiedener Substitution verwendbar.

Einwirkung von Halogenallyl auf Zinkäthyljodid (GWOSDOW). Man gibt zu 2 Mol. C_2H_5ZnJ unter Kühlung 1 Mol. C_3H_5J. Es bilden sich zum Teil nach der Gleichung: $ZnC_2H_5J + 2C_3H_5J = C_6H_{10} + C_2H_5J + ZnJ_2$ *Jodäthyl* und *Diallyl*. Weiter bildet sich *Methyläthyläthylen*, $CH_3 \cdot CH_2 — CH = CH — CH_2$ und nicht Propyläthylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 — CH = CH_2$, wie zu erwarten war, denn durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von HBr erhält man Methyläthylacetylen, $CH_3 \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Das entweichende Gas setzt sich aus Äthylen und Propylen zusammen. Brom- und Chlorallyl geben eine ungleich bessere Ausbeute an Amylen.

Darstellung von Zinkäthyljodid und seine Isolierung. Zur Reindarstellung sind S_2C und Ä. als Lösungsmittel nicht verwendbar, da sie auf das Zinkäthyljodid einwirken, dagegen führt Äthyljodid zum Ziel; aus der h. Lsg. von ZnC_2H_5J in demselben erhält man nach dem Erkalten Kristalle des reinen Prod. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 339—43. 10/6. St. Petersburg. Univ.-Lab.)

LUTZ.

Ch. Porcher und **M. Brisac**, *Über einige Aminomagnesiumphosphate: Methylamino- und Trimethylaminomagnesiumphosphat*. Versetzt man eine Lsg. des Chlorhydrats des Methyl- oder Trimethylamins mit einem geringen Überschuſs einer 10—15%ig. Dinatriumphosphatlsg. und darauf mit $MgSO_4$-Lsg., so fällt, wenn die Lsg. genügend verd. ist, nur eine geringe Menge eines kristallinischen Nd. aus. Bringt man diesen durch 2—3 Tropfen HCl wieder in Lsg. und setzt dann tropfenweise die freie Base bis zur stark alkal. Rk. zu, so scheidet sich das Aminomagne-

siumphosphat in reichlicher Menge in kristallinischer Form ab. Das gleiche Resultat erhält man, wenn man die Lsg. des Chlorhydrats und Dinatriumphosphats zuerst durch die freie Base stark alkal. macht und dann die $MgSO_4$-Lsg. nach und nach zusetzt. Amin und Dinatriumphosphat müssen jedenfalls im Verhältnis zum $MgSO_4$ in grofsem Überschufs angewendet werden. Das Methylaminomagnesiumphosphat, $PO_4MgNH_2CH_3$, kristallisiert mit 6, das Trimethylaminomagnesiumphosphat, $PO_4MgNH(CH_3)_3$, mit 4 Mol. W. Die beiden Aminomagnesiumphosphate sind weniger beständig, als das Ammoniummagnesiumphosphat; sie verlieren beim Trocknen im Vakuum oder bei nur mäfsig hoher Temperatur neben W. auch Amin, und zwar ist in dieser Beziehung das Trimethylaminsalz noch weit leichter zersetzlich, als das Monomethylaminsalz. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 587—91. 20/6. Lyon. Chem. Lab. d. Tierarzneischule.) DÜSTERBEHN.

M. Brissac, *Über einige Aminomagnesiumarseniate: Methylamino- und Trimethylaminomagnesiumarseniat.* Zwecks Darst. dieser Salze mischt man eine Lsg. von 1 g des Aminchlorhydrats in 5 ccm W. mit einer Lsg. von 7 g Natriumarseniat in 35 ccm W., macht die Lsg. durch tropfenweisen Zusatz von freiem Amin stark alkal. und gibt dann eine Lsg. von 4 g Magnesiumsulfat in 20 g W. hinzu. Das Methylaminomagnesiumarseniat, $AsO_4MgNH_2CH_3$, kristallisiert mit 8, das Trimethylaminomagnesiumarseniat, $AsO_4MgNH(CH_3)_3$, mit 6 Mol. W. Die Arseniate sind noch unbeständiger als die Phosphate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 591—92. 20/6. Lyon. Chem. Lab. d. Tierarzneischule.) DÜSTERBEHN.

Ch. Porcher und **M. Brissac**, *Versuche zur Einführung von Anilin und Harnstoff in die Form von Amino- (Anilino- oder Ureo-) magnesiumphosphat.* Aus den negativ verlaufenen Verss. scheint gefolgert werden zu können, dafs die Beständigkeit des Aminomagnesiumphosphats mit steigendem Kohlenstoffgehalt des aliphatischen Amins abnimmt, so dafs schliefslich das betreffende Salz überhaupt nicht mehr existenzfähig ist. Betrachtet man das Ammoniummagnesiumphosphat als das Ammoniumsalz der Magnesiophosphorsäure, $O:P(OH)<O_2>Mg$, so sieht man, dafs die vom Mg nicht abgesättigte, dritte OH-Gruppe, welche ihrem thermochemischen Verhalten nach nur eine sehr geringe Acidität besitzt, durch schwache Basen, wie Anilin und Harnstoff, nicht neutralisiert werden kann. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 593—94. 20/6. Lyon. Chem. Lab. d. Tierarzneischule.) DÜSTERBEHN.

Julius Sand und **Otto Genssler**, *Über Pentamminnitrosokobaltsalze.* Eine dem *Oxykobaltiakrhodanid* (SAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1436; C. **1903**. I. 1366) entsprechende *Stickoxydverb.*, $Cl_2 \cdot Co[(NH_3)_5 \cdots (O:N)] \cdots [(N:O) \cdots (NH_3)_5]Co \cdot Cl_2$, erhält man durch Einleiten von reinem Stickoxydgas unter Luftabschlufs in eine stark ammoniakal. Kobaltchlorürlsg. Innerhalb 1 Stunde scheidet sich die neue Verb. in schwarzen glänzenden Kristallen ab, die beim Übergiefsen mit W. oder verdd. SS. unter Aufbrausen NO entwickeln. — Auch diese Verb. enthält, gleich dem obigen „Pseudoperoxyd" nur zweiwertiges Co; das Stickoxyd reagiert in diesem Fall als $\cdots O:N \cdots N:O \cdots$ und lagert sich mit den beiden freien Partialvalenzen an das Kobaltammoniakmolekül an. — Auch an Alkylmagnesiumverbb. scheint das Stickoxyd sich als N_2O_2 anzulagern, so dafs die von SAND u. SINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3186; C. **1902**. II. 1202) aus $CH_3 \cdot Mg \cdot J$ erhaltene Substanz von der Zus. des *Methylnitramids* wahrscheinlich *Nitrosomethylhydroxylamin*, $CH_3 \cdot N(NO) \cdot OH$. ist. — Zu einer anderen Reihe von Verbb. gelangt man dagegen durch analoges Behandeln von ammoniakal. Kobaltosulfat- und -nitratlsgg. mit NO; hier entstehen kristallinische ziegelrote Fällungen, die — abgesehen von 1 Mol. Kristallw. — dieselbe Zus. wie das schwarze Chlorid haben; sie sind jedoch

in W. und verdd. SS. unzers. l. und stellen Derivate einer komplexen S. von der Zus. der untersalpetrigen S. mit dreiwertigem Kobalt dar, in welchen die NO-Gruppen in wirklicher Valenzbindung vorhanden sind. — Dementsprechend spaltet das rote Sulfat (I. oder II. $+ H_2O$) beim Übergiefsen mit k. 96%ig. H_2SO_4 quantitativ $^1/_6$ des Gesamtstickstoffs als *Stickoxydul* ab, und aus der hinterbleibenden purpurroten Lsg. fällt HCl Chloropurpureosalz, $Co[(NH_3)_5Cl]X_2$. — Sulfat, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(SO_4)_3 + H_2O$. Roter kristallinischer Nd., wl. in W., ll. in verdd. SS. mit Ausnahme von HNO_3 (Oxoniumsalzbildung?); wird im Vakuum wasserfrei. — Aus der verd. schwefelsauren Lsg. fällt verd. HNO_3 die Schwefelsäurenitratverb., $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + H_2SO_4$. — Nitrat, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + H_2O$. Rote, in k. W. wl. Kristalle; aus der wss. Lsg. fällt verd. HNO_3 die Salpetersäureverb. (Oxoniumsalz?) $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2HNO_3$ in blafsroten Flittern. — $AgNO_3$-Doppelsalz, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + AgNO_3$. Braunstichig gelbe, spitze Nadeln. — Auch der mit Überchlorsäure entstehende rötliche Nd. $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(ClO_4)_4 + 2HNO_3$ scheint ein Oxoniumsalz zu sein. — Ferner geben H_2PtCl_6, K_4FeCy_6, $K_2Cr_2O_7$ und Pikrinsäure mit der Lsg. des roten Nitrats charakteristische Fällungen, während mit HCl und $NH_4 \cdot NO_3$ — im Unterschied zu den Xantho- und Isoxanthosalzen — keine Ndd. entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2083—86. 11/7. [17/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Arthur Lapworth, *Die Einwirkung von Halogenen auf Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten.* Während auf eine verd. wss. Acetonlsg. Br nur sehr langsam einwirkt, findet bei Ggw. von Alkali rasch Bromierung statt. SS. beschleunigen die Substitution gleichfalls, und zwar hängt das Mafs dieser Beschleunigung hauptsächlich von der Konzentration der H-Ionen ab, aber auch die Natur des Anions scheint einigen Einfluſs zu haben. — Bei den Verss. des Vfs. war die Konzentration des Broms immer erheblich geringer als einem monomolekularen Verhältnis entsprach, und bei konstanter Temperatur war die Geschwindigkeit des Verschwindens des freien Br fast unabhängig von seiner Konzentration. Bei Anwendung von H_2SO_4 von der Konzentration 0,4-n. bis 0,04-n. wuchs die Geschwindigkeit etwas weniger rasch als die Konzentration der S., aber viel rascher als die des Acetons. Die Reaktionsgeschwindigkeiten mit 0,4-n. H_2SO_4, HNO_3 und HCl verhielten sich ungefähr wie 1,19 : 1,20 : 1,36. Dadurch, daſs das Aceton vor Einführung des Br mehrere Tage mit der verd. S. in Berührung blieb, wurde die Geschwindigkeit nicht beeinfluſst.

Vorläufige Verss. mit Chlor zeigten, daſs es bei Ggw. von viel S. ungefähr ebenso schnell verbraucht wird wie Br. — Die Erscheinungen bestätigen die Auffassung, daſs die Bromierung nicht ein direkter Substitutionsprozeſs ist, sondern ihr eine reversible Umwandlung des Acetons in eine zweite Form, vermutlich das Enol, vorangeht, die durch Säuren oder Alkalien beschleunigt wird, und diese Modifikation fast momentan bromiert wird. Schon früher (LAPWORTH und HANN, J. Chem. Soc. London **81**. 1500; C. **1902**. II. 208; LAPWORTH, S. 24) wurde gezeigt, daſs Säuren in vielen Fällen das Eintreten des Gleichgewichts zwischen der Keton- und Enolmodifikation befördern. — Die substitutionsbeschleunigende Wirkung der Säuren beschränkt sich nicht auf wässerige Lösungen, sondern kann auch in anderen Lösungsmitteln leicht verfolgt werden. — Die Einw. von Br und Cl auf andere Carbonylverbb., wie z. B. Malonsäureester und Essigsäureanhydrid, wird durch SS. in erheblichem Mafse beschleunigt. Sogar trockne Essigsäure wird auf dem Wasserbade leicht in ihr Monobromderivat verwandelt, wenn

man sie zuvor mit HCl oder HBr sättigt. Diese Tatsache erklärt es, dafs P oder Phosphorhalogenverbb. schon in geringen Mengen die Einw. von Cl und Br auf Carbonsäuren befördern, und die Einführung einer entsprechenden Menge des Säurechlorids wirkt in gleicher Weise, wenn die S. Wasser enthält. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 188. 1/7. [17/6.*].) HENLE.

William Chattaway, *Zur Flüchtigkeit wässriger Lösungen von Essigsäure.* Vf. liefs 502 g einer 4,27%igen Essigsäure in einer Schale offen stehen und beobachtete eine Zunahme des prozentischen Essigsäuregehaltes auf 4,69%, indem die Flüchtigkeit des W. gröfser ist, als die der Essigsäure. Im Gegensatz hierzu verminderte sich bei einem Meerzwiebelessig der Essigsäuregehalt. In der Diskussion wird diese Verminderung dadurch zu erklären versucht, dafs sich Essigsäure durch Mikroorganismen zersetzte, wie man bei Weinessig öfters beobachten kann, oder dafs die Meerzwiebel bei der Bereitung eine gewisse Aufsaugefähigkeit für Essig habe, so dafs bei ungenügender Auspressung das Essigsäurehydrat vermindert erscheine. (The Analyst **28**. 29—31. Februar. 1903. [5/11. 1902*.].) WOY.

Marcel Descudé, *Chlorderivate des Methylenchloracetats und -diacetats.* Durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Monochloracetylchlorid und Paraformaldehyd auf 100° in Ggw. einer kleinen Menge $ZnCl_2$ entsteht ein Gemisch von diprimärem Dichlormethylacetat und s. Dichlormethylendiacetat, das durch Dest. im Vakuum (130°) getrennt wird. *Diprimäres Dichlormethylacetat*, $CH_2Cl \cdot COO \cdot CH_2Cl$, farblose, bewegliche Fl. von starkem Geruch, Kp. 155—160°, Kp_{21}. 82—83°, D^{18}. 1,420, l. in den organischen Lösungsmitteln, unl. in W. Wird durch W. langsam, durch Alkalien augenblicklich in HCl, Monochloressigsäure und Formaldehyd, durch sd. A. in HCl, Monochloressigsäure und Diäthylformal gespalten. *Dichlormethylendiacetat*, $CH_2Cl \cdot COO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2Cl$, weifse Blättchen aus A., F. 52—53°, wird durch Hitze unter Abscheidung von Polyoxymethylen zers. — Trichloracetylchlorid und Paraformaldehyd vereinigen sich in Ggw. von $ZnCl_2$ bei 120° zu einem Gemisch der *Verbb.* $CCl_3 \cdot COO \cdot CH_2Cl$, Fl., Kp. 170° unter geringer Zers., und $CCl_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CCl_3$, Blättchen aus Lg., F. 76°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1565—66. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Egoroff, *Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$.* Die Arbeit wurde im Anschlufs an die Unters. von N. DEMJANOW über die Einw. von Salpetersäureanhydrid u. Stickstoffperoxyd auf Äthylenkohlenwasserstoffe unternommen (Ann. de l'Institut Agron. de Moscou **4**. 155; C. **99**. I. 1064). Der Vf. bespricht zunächst den App., der ihm zur Gewinnung des Peroxyds aus Bleinitrat diente, und geht alsdann zur Beschreibung der Darst. des Akrylsäuremethylesters aus Allylalkohol über.

Einw. von N_2O_4 auf Akrylsäuremethylester. Der Ester wird in A. gelöst; unter sorgfältiger Kühlung leitet man durch die Fl. Stickstoffperoxyd bis zur braunen Färbung. Nach der Entfernung des Ä. erhält man ein gelbes Reaktionsprod., das mit wss. KOH eine braune Lsg. gibt unter Entw. von Wärme. Beim Erhitzen entweichen braune Dämpfe. Die Analyse deutet auf ein Gemisch des Dinitroderivats, $C_4H_6O_2(NO_2)_2$, und der Mononitroverb., $C_4H_6O_2NO_2OH$. Beim Erhitzen mit HCl in geschlossener Röhre resultieren Chlormethyl, Hydroxylamin und Oxalsäure.

Einw. von N_2O_4 auf Akrylsäure. Diese wurde nach BEILMANN (J. pr. Chem. [2] **61**. 200; C. **1900**. I. 961) dargestellt, jedoch mit der Abänderung, dafs vor der Dest. der Rohsäure die HCl durch akrylsaures Silber entfernt wurde, um eine zu weit gehende Polymerisation zu vermeiden. Die reine S. wurde in PAe.

unter Kühlung mit flüssigem N_2O_4 gemischt. Das Reaktionsprod. scheidet sich allmählich als grüne Fl. ab, in der sich nach einigen Wochen Kristalle bilden. Die letzteren sind ein Gemisch der Mononitroverb., $CH_2CHCO_2H(NO_2)(OH)$, u. der Dinitroverb., $CH_2CHCOOH(NO_2)_2$. Der von den Kristallen getrennte Sirup hat die gleiche Zus.

Reduktion des durch Anlagerung von Stickstoffperoxyd an Akrylsäuremethylester erhaltenen Produkts. Die Reduktion wird mit Zink und HCl ausgeführt, indem man auf die berechnete Menge des ersteren abwechselnd HCl und Ester in kleinen Portionen gießt. Kühlung ist notwendig. Aus dem Reaktionsprod. wird Zinn durch H_2S entfernt. Das Filtrat hiervon erhitzt man mit PbO, um HCl u. NH_3 zu entfernen, filtriert, fällt mit H_2S, erhitzt mit Ag_2O, filtriert u. fällt aus dem Filtrat das Silber mit H_2S. Hierdurch erhält man ein halogenfreies Prod. in Form von Kristallen. Es hat einen F. 234—235° und ist mit *Isoserin* oder *β-Amido-α-oxypropionsäure*, $CH_2NH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, identisch (cf. E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3787; C. **1902**. II. 1414). Sie gibt auch mit Phenylisocyanat einen Harnstoff, $NH \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, vom F. 178 bis 180° (aus A.). Hält Kristallwasser beim Umkristallisieren aus W. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 358—75. 10/6. Moskau. Lab. d. landw. Inst.) Lutz.

H. Duval, *Über die Salpetersäureester der Oxysäuren.* Zwecks Darst. von *Glykolsäurenitrat*, $CH_2ONO_2 \cdot COOH$, löst man 25 g Glykolsäure in 30 g HNO_3 (D. 1,45), setzt unter Kühlen 25 g konz. H_2SO_4 zu, gießt die M. nach einiger Zeit auf ein Gemisch von 100 g Eis und 50 g W., extrahiert die Fl. nacheinander mit 100 und 50 ccm Ä. unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 0° und reinigt schließlich das Rohprod. durch Umlösen aus einem 40° h. Gemisch von 9 Tln. Bzl. und 1 Tl. Lg. Farblose, sehr zerfließliche Prismen, F. 54,5°, sll. in W., A., Eg., Bzl. und vor allem in Ä., unl. in Lg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 601—3. 20/6.) Düsterbehn.

C. Ulpiani, *Zur Synthese der α-Nitroester.* Der *Nitromalonester* läßt sich, entgegen dem Verhalten der anderen aliphatischen Verbb., leicht und in guter Ausbeute durch direkte Nitrierung des Malonesters erhalten. Durch Einw. von CH_3J auf das NH_4-Salz dieses Esters gewann Vf. nach dem Schema:

$$CH_3J + NH_4 \cdot C(NO_2)[COOR]_2 = NH_4J + CH_3C(NO_2)[COOR]_2$$

den *Nitroisobernsteinsäureester*, daraus mittels Natriumalkoholat das Na-Salz des *α-Nitropropionsäureesters*, $(CH_3)C : NOONa(COOR)$, und durch Zers. desselben mit verd. HCl den *α*-Nitropropionsäureester, CH_3CHNO_2COOR. Diese Rk. ist allgemeiner Anwendbarkeit fähig, und lassen sich auf diese Weise aus dem Nitromalonester die sonst wenig zugänglichen aliphatischen *α*-Nitroester darstellen, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen.

Experimenteller Teil. *Nitromalonester.* B. Nach Franchimont beim vorsichtigen Eintragen von 100 g Malonester in 300 ccm gut gekühlte rauchende HNO_3. Bildet mit konz. NH_3 unter Kühlen u. Schütteln das entsprechende NH_4-Salz, $(CO_2C_2H_5)_2C : NO_2NH_4$, aus W. oder A. gelbe oder weiße Tafeln, F. 150° unter Zers. Dieses liefert beim Erhitzen mit CH_3J am Rückflußkühler oder im Einschmelzrohr den nicht ganz rein erhaltenen *Nitroisobernsteinsäureester*, $CH_3C(NO_2) \cdot [COOC_2H_5]_2$, der in äther. Lsg. mit der ber. Menge Natriumalkoholat (2%ig. Lsg.) das Na-Salz des *α*-Nitropropionsäureesters, $CH_3C(:NO_2Na)(COOC_2H_5)$, aus A. sehr dünne Nadeln, F. 200°, gibt. Aus der wss. Lsg. desselben fällt verd. HCl den *α-Nitropropionsäureester*, $CH_3CHNO_2COOC_2H_5$, farbloses Öl, Kp. 190—195°, Kp_{390}. 174°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 439—43. 6/6.) Roth.

A. C. O. Hann und **A. Lapworth**, *Die Acetessigestersynthese.* Nach den Beobachtungen der Vff. beruht die Acetessigestersynthese im wesentlichen auf einem Additionsprozefs derart, dafs eine metallorganische Verb. sich mit der Carbonylgruppe eines Esters verbindet:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + [\cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5 \longleftrightarrow CH_2 : C(OC_2H_5) \cdot O \cdot]Na = CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 .$$

Bromessigsäureäthylester wurde mit verschiedenen Estern bei Ggw. von Zn und Mg in Rk. gebracht; mit Äthyloxalat wurden gute Ausbeuten an Oxalessigsäureäthylester erhalten, bei Anwendung von Äthylacetat war das Hauptprod. γ-Bromacetessigsäureäthylester, welcher durch einen ganz ähnlichen Prozefs gebildet wird, nur vollzieht sich die Rk. zwischen 2 Mol. α-Bromessigsäureäthylester ohne Mitwirkung des Äthylacetats. Fittig, Daimler und Keller (Liebigs Ann. **249**. 184; C. **89**. I. 212) verwandten diese Modifikation der Acetessigestersynthese zur Darst. von Ketipinsäurediäthylester (Oxaldiessigsäurediäthylester), aber auf die vollkommene Analogie zwischen den beiden Methoden scheint bisher nicht hingewiesen zu sein. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 189—90. 1/7. [17/6.*].) Henle.

Moritz Schwarzschild, *Über die Wirkungsweise des Trypsins.* Nach den Vorstellungen von Hofmeister und Emil Fischer sind im Eiweifs die Aminosäuren in säureamidartiger Bindung vorhanden. Vf. hat nun Substanzen vom Charakter der *Säureamide*, die zum Teil die Biuretrk. geben, auf ihr Verhalten zu Trypsin untersucht. Die Verss., bezüglich deren Einzelheiten aufs Original verwiesen werden mufs, ergaben die Resistenz von Asparagin, Acetamid, Carbamid, Benzamid, Oxamid, Biuret, Oktaspartsäure, Malondiamid, Glycinamid, Äthyloxamid, Amidooxalazid, Monophenyloxamid, ferner Hippursäure und Piperazin gegen das Ferment. Dagegen erwies sich die Curtiussche *Glycinbase* als spaltbar. Letztere stellte Vf. aus Glykokollester dar, indem dieser im Vakuum sich selbst überlassen blieb. Vfs. Substanz zeigt kleine Abweichungen von Curtius' Angaben; sie färbten sich bei 187—190° dunkel und wurden bei 240—260° völlig schwarz. Analyse u. Molekulargewichtsbest. führen zur Formel $C_{16}H_{17}N_7O_8$, d. h. zur Auffassung der Base als *Hexaglycylglycinäthylester*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO—(NH \cdot CH_2 \cdot CO)_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Bei Digestion dieser Base mit nach Martin Jacobys Methode (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 135; C. **1900**. II. 682) gewonnenem biuretfreien Trypsin verschwindet nach 4 bis 5 Tagen die Biuretrk. unter B. von Glykokoll. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **4**. 155—70. 17/7. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) Neubebg.

Emil Fischer, *Synthese von Derivaten der Polypeptide.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2094—2106. — C. **1903**. I. 1303.) Hönigsberger.

Emil Fischer u. **Erich Otto**, *Synthese von Derivaten einiger Dipeptide.* Die von E. Fischer ausgearbeitete Methode zum Aufbau von Polypeptiden (vgl. das vorstehende Ref.) läfst sich auch auf die Carbäthoxylderivate einfacher Aminosäuren anwenden. So konnte das *Carbäthoxylglycin* auf diesem Wege leicht in die bereits bekannten Verbb. *Carbäthoxylglycylglycinester* u. *Carbäthoxyldiglycylglycinester* verwandelt werden; aufserdem konnte nach dieser Methode ein gemischtes Dipeptid, das *Carbäthoxylglycylalanin* nebst Ester und Amid gewonnen werden. Da die Verwandlung dieser Verbb. in einfache Polypeptide wegen der starken Bindung der CO_2 nicht möglich war, so haben die Vff. zu diesem Zwecke einen ganz anderen Weg eingeschlagen. Behandelt man den durch Vereinigung von Chloracetylchlorid mit Alaninester sehr leicht zugänglichen Chloracetylalaninester mit alkoh. NH_3, so wird das Cl durch NH_2 ersetzt, gleichzeitig aber findet Alkoholspaltung und Ringschliefsung statt unter Bildung des *Glycinalaninanhydrids* von der Formel:

$NH \cdot CH_2 — CO$
$CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH$, welches das erste aus zwei verschiedenen aliphatischen Aminsäureresten zusammengesetzte Diacipiperazin darstellt. Durch Anwendung dieses Verf. auf den Glycylglycinester gelang es, den Chloracetylglycylglycinester und daraus durch vorsichtige Verseifung das Chloracetylglycylglycin zu bereiten; wird dieses mit konz. wss. NH_3 erwärmt, so resultiert kein Diacipiperazinderivat, sondern ein Prod., welches die Vff. für das einfache Tripeptid, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, halten.

Durch Zusatz von chlorkohlensaurem Äthyl und zehnfach-n. NaOH zu einer stark gekühlten wss. Lsg. von Glykokollesterchlorhydrat wurde zunächst *Carbäthoxylglycinester*, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, dargestellt; monokline Prismen vom F. 27—28° (korr.) Kp_{16}. 135°; Kp_{12}. 126°; farb- und geruchlos; aufser in W. und PAe. ll.; l. in 10 Tln. W. von 20°; durch Behandeln mit n. NaOH in der Kälte wird der Ester zu *Carbäthoxylglycin*, $C_2H_5CO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, verseift; entsteht auch direkt aus Glykokoll und chlorkohlensaurem Äthyl bei Ggw. von NaOH; Prismen vom F. 75° (korr.); l. in den gebräuchlichen Mitteln, aufser PAe.; reagiert u. schmeckt stark sauer; die S. liefert einige charakteristische Salze. Ag-Salz. Farblose, in w. W. ll. Nadeln. — Pb-Salz. Kristall. Nd., in h. W. ll. — Quecksilberoxydulsalz. Nadeln aus viel h. W. — $FeCl_3$ und CuO erzeugen gefärbte Lsgg. — Die Verseifung der Säure zur entsprechenden Glycylcarbonsäure gelang nicht. — *Carbäthoxylglycinamid*, $C_5H_{10}O_3N_2$, entsteht durch Behandeln des Carbäthoxylglycinesters mit fl. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur; Blätter aus Aceton u. PAe. vom F. 101—103,5° (korr.); ll. in W., A. und Aceton, weniger in Chlf., swl. in Ä. und PAe.; gibt mit Alkali und $CuSO_4$ eine violette Blaufärbung; wird durch n. Alkali, in geringem Mafse, durch 25%ig. HCl vollständig zu Carbäthoxylglycin verseift; Hydantoinbildung findet weder durch Alkalien, noch durch SS. statt. — *Carbäthoxylglycinchlorid* erhält man durch Einw. von Thionylchlorid auf Carbäthoxylglycin bei 35—40°; es stellt ein in Ä. u. Chlf. ll. schwach gelb gefärbtes Öl dar, welches nicht destillierbar ist und auch nicht kristallisiert. Es diente a. mit Glykokollester zusammengebracht zu einer neuen Synthese des *Carbäthoxylglycylglycinesters*, b. mit Glycylglycinester zu einer Synstese des *Carbäthoxyldiglycylglycinesters*. Diese Methode ist der in der oben citierten Abhandlung angegebenen vorzuziehen. — Mit Alaninester in absol. äth. Lsg. reagiert das Carbäthoxylglycinchlorid unter B. des *Carbäthoxylglycylalaninesters*, $C_{10}H_{18}O_5N_2$; Nadeln aus Ä. und PAe. vom F. 65,5 bis 66,5° (korr.); unl. in PAe., sonst ll.; mit fl. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, geht er in *Carbäthoxylglycylalaninamid*, $C_2H_5CO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, über; zwillingsartig verwachsene Nadeln aus A. vom F. 136,5 bis 137,5° (korr.); gibt eine stark rotviolette Biuretrk. — Durch Verseifen des Esters mit NaOH in der Kälte entsteht das freie *Carbäthoxylglycylalanin*, $C_2H_5CO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$; Nadeln aus W.; F. 187,5—188,5° (korr.); reagiert stark sauer. — *Chloracetylalaninester*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, bereiteten die Vff. durch allmähliches Eintragen von Chloracetylchlorid in absol. Ä. in eine absol. äth. Lsg. von Alaninester; Nadeln und Tafeln aus Ä.-PAe. vom F. 48,5 bis 49,5° (korr.). L. in 15 Tln. W. Swl. in PAe., sonst ll.; gibt beim Kochen mit Alkalien oder NH_3 sein Cl ab. Durch Erwärmen mit bei 0° gesättigtem, alkoh. NH_3 auf 100° liefert er *Glycinalaninanhydrid* (*Methyldiazipiperazin*), $C_5H_8O_2N_2$ (vgl. die obige Formel); Nadeln aus A. vom F. 244—245° unter Zers. (bei raschem Erhitzen); ll. in W. und h. A., wl. in Aceton; reagiert neutral und ist geschmacklos.

Versetzt man eine Lsg. von Glycylglycinester in Chlf. mit einer ebensolchen Lsg. von Chloracetylchlorid, so entsteht *Chloracetylglycylglycinester*, $C_8H_{13}O_4N_2Cl$; Nadeln vom F. 153—154° (korr.); liefert beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 100°

eine farblose Masse, die starke Biuretrk. zeigt; durch Behandeln mit Normal-NaOH bei gewöhnlicher Temperatur geht der Ester über in *Chloracetylglycylglycin*, $C_6H_9O_4N_2Cl$; Prismen aus W. vom F. 178—180° (korr.) unter Braunfärbung; ll. in h. W., weniger in Aceton, Chlf. und Ä.; liefert durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge wss. 25%ig. NH_3 auf 100° eine in Nadeln kristall. Verb., die wahrscheinlich *Diglycylglycin* ist.

Im Anhang werden noch zwei Verbb. beschrieben: *Acetylalanin*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, bereitet durch Erhitzen von Alaninester mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade; rhombische Tafeln aus Aceton vom F. 137,5° (korr.); schmeckt und reagiert sauer; ll. in W. und A., weniger in Aceton und Ä. — *Acetylglycylglycin*, $CH_3CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, durch Verseifen des schon bekannten Acetylglycylglycinesters (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1101; C. **1902**. I. 909) mit Normal-NaOH; Tafeln aus h. A.; F. 187—189° (korr.); sll. in W., weniger in A. und Ä.; schmeckt sauer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2106—16. 11/7. [18/6.] Berlin. I. Chem. Inst.) HÖNIGSBERGER.

T. Purdie und **J. C. Irvine**. *Die Alkylierung der Zucker*. Trocknes Ag_2O und Jodalkyl scheinen zur Alkylierung der Hydroxylgruppen bei Aldosen und Ketosen nicht direkt anwendbar zu sein, da sie Oxydationsprozesse und weitere komplizierte Umwandlungen veranlassen; doch können α-Methylglucosid und Rohrzucker mit Hilfe der genannten Rk. methyliert werden. Methyliert man *α-Methylglucosid* in methylalkoh. Lsg., so erhält man ein Gemisch von Methylglucoseäthern, dessen Hauptbestandteil *Trimethyl-α-methylglucosid* bildet: zäher Sirup vom Kp_{17}. 167—170°, rechtsdrehend, ohne Einw. auf FEHLINGsche Lsg. Unterwirft man Trimethyl-α-methylglucosid in CH_3J-Lsg. der Einw. von Ag_2O, so entsteht *Tetramethyl-α-methylglucosid*, Fl., Kp_{17}. 144—145°, rechtsdrehend, ohne Einw. auf FEHLINGsche Lsg.; bei der Hydrolyse mit verd. HCl liefert diese Verb. *Tetramethylglucose*, Nadeln aus PAe., F. 81—83°, Kp_{30}. 182—185°. Tetramethylglucose verhält sich wie eine Aldose; sie reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lsg., gibt bei der Oxydation Tetramethylgluconsäure und reagiert mit Phenylhydrazin unter B. eines öligen Hydrazons; sie ist rechtsdrehend, zeigt aber keine merkliche Multirotation. — Die Entstehung einer zur Laktonbildung fähigen Tetramethylgluconsäure aus α-Methylglucosid beweist, daſs der Ringsauerstoff in der Formel der Alkylglucoside mit dem γ-, und nicht mit dem β-Kohlenstoffatom verknüpft ist.

Eine mit dem erwähnten Tetramethyl-α-methylglucosid isomere *Pentamethylglucose* wird gebildet, wenn eine Lsg. von Tetramethylglucose in CH_3J mit Ag_2O behandelt wird; sie hat Kp_8. 124—127°, kristallisiert in Prismen vom F. 42—43° und ist linksdrehend. — *Methylfruktosid* verhält sich ähnlich wie das entsprechende Glucosid und liefert bei vollständiger Methylierung *Tetramethylmethylfruktosid*; die beiden OH-Gruppen des *Acetonrhamnosids* können gleichfalls in ähnlicher Weise methyliert werden. — *Rohrzucker* liefert bei der Methylierung ein neutrales Öl, welches, bevor es hydrolysiert ist, auf FEHLINGsche Lsg. nicht einwirkt; die Prodd. der Hydrolyse sind die oben erwähnte kristallinische Tetramethylglucose und ein unkristallisierbarer Sirup, der vermutlich die entsprechende methylierte Lävulose darstellt. — Die Tatsache, daſs methylierter Rohrzucker und methyliertes Methylglucosid bei der Hydrolyse dieselbe Tetramethylglucose liefern, beweist, daſs Konstitution und Bindung der Glucosegruppe des Disaccharids dieselben sind wie die des einfachen Glucosids, und bestätigt, wenigstens soweit die eine Hälfte des Glucosemoleküls in Betracht kommt, die Richtigkeit der FISCHERschen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2404; C. **93**. II. 584) Rohrzuckerformel. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 192—93. 1/7. [17/6.*].) HENLE.

T. Purdie und **R. C. Bridgett**, *Trimethyl-α-methylglucosid und Trimethyl*

glucose. Das Hauptprod. der Methylierung des *α-Methylglucosids* in methylalkoh. Lsg. mit Hilfe von trocknem Ag_2O und CH_3J ist Trimethyl-α-methylglucosid; daneben entsteht auch das tetramethylierte Glucosid, aber nur in sehr geringer Menge, selbst bei Anwendung eines grofsen Überschusses des Methylierungsmittels. Da die letzte OH-Gruppe langsamer methyliert wird als die anderen, so mufs man annehmen, dafs das nicht methylierte Hydroxyl des Trimethyl-α-methylglucosids das der endständigen primären Carbinolgruppe des Glucosids ist. Übrigens beruht die Schwierigkeit, welche einer vollkommenen Methylierung im Wege steht, grofsenteils auf einem durch B. eines Dimethyläthers bedingten Verlust an Alkylierungsmaterial. Durch besondere Verss. wurde ermittelt, dafs die Rk. zwischen Ag_2O und CH_3J sich viel schneller vollzieht, wenn CH_3OH zugegen ist, und dafs die B. des Dimethyläthers nicht einer direkten Wechselwirkung zwischen Oxyd und Jodid, sondern einer Methylierung des Alkohols zuzuschreiben ist.

Die spezifische Drehung des von den Vff. bereiteten Trimethyl-α-methylglucosids war viel höher, als die der von PURDIE und IRVINE (vorst. Ref.) gewonnenen Probe. Die Darst. des Tetramethyl-α-methylglucosids wurde gleichfalls wiederholt, und es zeigte sich, dafs die Substanz stärker rechts drehte als die zuvor untersuchten Proben. Die Abweichungen dürften einer intramolekularen Atomverschiebung zuzuschreiben sein, die unter dem Einflufs des CH_3J zu stande kommt und auf die B. wechselnder Mengen der entsprechenden stereoisomeren β-Glucoside hinausläuft. — Bei der Hydrolyse des *Trimethyl-α-methylglucosids* mit verd. HCl resultiert *Trimethylglucose*, zäher, farbloser Sirup, Kp_9. ca. 194° ohne merkliche Zers.; die Substanz ist rechtsdrehend, reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Kälte und ammoniakal. $AgNO_3$ bei schwachem Erwärmen und reagiert mit Phenylhydrazin unter B. eines nicht kristallisierenden Öls; bei der Oxydation mit Bromwasser liefert sie ein Öl vom Kp_{11}. ca. 160°, welches höchstwahrscheinlich *Trimethylgluconsäurelakton* darstellt. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 193—94. 1/7. [17/6.*].) HENLE.

C. Tanret, *Über die Stachyose.* Vf. hat die von DE PLANTA und SCHULZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1692; **24**. 2705; C. **90**. II. 137; **91**. II. 746) aus den Knollen von Stachys tuberifera isolierte Stachyose von neuem untersucht und festgestellt, dafs sie in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit der *Manneotetrose* (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1586 und Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 947; C. **1902**. II. 347. 1177) übereinstimmt. Das $[\alpha]_D$ der Manneotetrose (und der Stachyose) wurde nach nochmaligem Umkristallisieren aus W. zu +132,75° (= +148,9° wasserfrei) gefunden (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1569—71. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

Wm. App. Jones, *Die Einwirkung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd etc. auf Kohlenoxyd.* Es wäre zu erwarten, dafs Kohlenoxyd als ungesättigter Körper, der leicht Cl_2 aufnimmt, auch leicht O aufnehmen sollte. Nach den Angaben verschiedener Autoren ist dies nicht der Fall. Vf. hat deshalb den Einflufs gewisser, O abgebender Agenzien auf CO von neuem untersucht.

Einw. von Luft und CO auf feuchten P. BAUMANN (Ztschr. physiol. Ch. 5. 250) hat die Beobachtung gemacht, dafs beim Überleiten von Luft über feuchten P in vorgelegtem $Ba(OH)_2$ P-haltiger Nd. entsteht. Diese Beobachtung wurde bestätigt gefunden, u. zwar besonders bei Anwendung von frischem P. Der zur Verwendung gelangende P mufs deshalb oberflächlich oxydiert sein, u. zwischen dem P enthaltenden Gefäfse u. den CO_2-Absorptionsgefäfsen mufs H_2O eingeschaltet werden. Bei den Verss. wurden wechselnde Mengen Luft u. CO durch ein System zusammengeschmolzener Waschflaschen geleitet, die 1. KOH; 2. $Ba(OH)_2$; 3. P (ca. 25—30 g u. 10 ccm W.); 4., 5. u. 6. H_2O; 7. $Ba(OH)_2$; 8. KOH enthielten. Es wurde CO_2 in Ausbeuten von 0,65—2,13% der theoretischen Menge erhalten, und

zwar variiert, den Angaben BAUMANNs (l. c.) entsprechend, der Betrag der Oxydation mit der Menge des P u. der Schnelligkeit des Gasstromes. Zu entsprechenden Resultaten führte auch eine Wiederholung der Verss. von REMSEN u. KEISER (Amer. Chem. J. 5. 454).

Bei der Einw. von CO auf P in H_2O_2 (es wurden Lagg. von 2,424, 53,57 u. 63% H_2O_2-Gehalt untersucht) wird kein CO_2 gebildet. Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich, dafs die Oxydation des CO durch Luft und feuchten P auf der B. von H_2O_2 beruht.

REMSEN und SOUTHWORTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 1415) haben ermittelt, dafs mittels eines WRIGHTschen Ozonisators (Am. J. Science, SILLIMAN [3] 4. 26) ozonisierter Sauerstoff CO weder im direkten Sonnenlicht, noch bei 300° oxydiert. Vf. hat die Einw. von stärker ozonisiertem Sauerstoff untersucht. Mittels eines BERTHELOTschen Ozonisators wurde bei Anwendung einer Batterie aus 18 Dichromatzellen, die einen Strom von 18 Volt Spannung lieferten, u. eines RUHMKORFFschen Induktors 3,78% O_3 enthaltender Sauerstoff gewonnen. Durch diesen wird CO bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr bei 250° oxydiert. Bei Anwendung von nur 2 Zellen findet nur bei 250° eine Oxydation statt. — Bei der Oxydation von feuchtem P gebildetes Ozon bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Oxydation, dagegen findet bei 250° eine zwar schwache, aber deutlich nachweisbare Oxydation statt. Das Oxydationsvermögen des Ozons variiert demnach mit der Temperatur u. der Konzentration. — Elektrolytisch dargestellter O_3 vermag CO nicht zu oxydieren. (Amer. Chem. J. 30. 40—50. Juli. [1898.] JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

C. E. Waters, *Die Einwirkung von Ozon auf Kohlenoxyd.* Da die Versuchsergebnisse JONES' über die Einw. von O_3 auf CO (vgl. vorstehendes Ref.) den früheren Ermittlungen anderer Autoren widersprechen, hat Vf. die Verss. von JONES wiederholt. An Stelle des RUHMKORFFschen Induktors wurde eine HOLTZsche Maschine angewendet, die mittels eines Elektromotors getrieben wurde u. sehr kräftige Entladungen gab. Die Resultate erwiesen sich in diesem Falle sehr stark vom Wetter abhängig. Sie lassen aber keinen Zweifel darüber, dafs Ozon, wenn es auch nicht so leicht auf CO einwirkt wie vorausgesetzt werden müfste, doch in gewissem, von der im O_3 enthaltenen Menge O_3 abhängigem Grade CO zu CO_2 oxydiert, u. dafs bei gewöhnlicher Temperatur diese Oxydation nur sehr gering ist. (Amer. Chem. J. 30. 50—53. Juli [Mai]. JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Chrétien und **Guinchant**, *Neutralisationswärme von Ferrocyanwasserstoffsäure; Bildungswärme ihrer Verbindungen mit Äther und Aceton.* Die von trockner Ferrocyanwasserstoffsäure mit Dämpfen verschiedener organischer Stoffe wie Ä., Aceton, Äthylenoxyd, Epichlorhydrin, Allylalkohol gebildeten Verbb. zeigen bei Steigerung der Temperatur eine nach der VAN'T HOFFschen Formel aus der Verbindungswärme berechenbare Zunahme der Dissociationsspannung. Zur Best. der Verbindungswärme wurde zunächst die Neutralisationswärme ermittelt; diese beträgt für 1 Mol. S. mit 4 Mol. KOH (Verdünnung 10 l) bei 12° 57,9 Cal. Mit Hilfe dieser Zahl ergibt sich die Verbindungswärme von Ätherdampf und fester S. = 11 Cal. für 1 Mol. gebundenen Ä., bei der Verb. mit fl. Ä. werden 4,3 Cal. entwickelt. Überschichtet man eine wss. Lsg. von Ferrocyanwasserstoffsäure mit reinem Ä., so bilden sich an der Berührungsfläche schöne farblose, würfelförmige Kristalle, die an der Luft rasch ihren Ä. abgeben. — Bei der Verb. von Acetondampf mit der festen S. werden 9,7 Cal. pro Mol. Aceton entwickelt. — Die Verbindungswärme ist in beiden Fällen nahe der bei der Verb. von NH_3 mit Metallchloriden beobachteten. In Abwesenheit von Wasserdampf zeigen die Verbb. unterhalb der Zer-

setzungstemperatur der Ferrocyanwasserstoffsäure keine merkliche Abgabe von Ätherdampf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 65—68. [6/7.*].) MITTASCH.

Robert Behrend u. **Ludwig Fricke**, *Über die Oxydation des Trimethyluracils.* Eine weitere Stütze für die bei der Oxydation des Methyl- und Dimethyluracils (LIEBIGs Ann. **309**. 260; **323**. 167; C. **1900**. I. 21; **1902**. II. 890) gemachten Annahmen liefert das Verhalten des Trimethyluracils gegen $KMnO_4$. Bei der Oxydation in der Kälte (10—15°) entsteht daraus als Hauptprod. *Dimethylparabansäure*, rhombische Blättchen (aus h. W.), F. 149—150°; Dimethylacetylharnstoff konnte nicht aufgefunden werden, ebensowenig Dimethyloxalursäure. Letzteres ist nicht verwunderlich, denn Dimethylparabansäure wird durch Alkali nicht zu Dimethyloxalursäure aufgespalten, sondern sie gibt mit Barytw. oder Ammoniak Oxalsäure und Dimethylharnstoff, und mit wenig KOH oder $KHCO_3$ *Dimethyloxamid*, Nadeln oder Blättchen (aus h. W.), F. 209—210°, u. CO_2. Tatsächlich entsteht Dimethyloxamid auch stets als Nebenprod., und bei der Oxydation in der Hitze tritt dieser Körper an Stelle der Dimethylparabansäure sogar ausschliefslich auf. Es ist also wohl anzunehmen, dafs bei der Oxydation des Methyluracils und der Dimethyluracile als Zwischenprod. Parabansäure u. Dimethylparabansäure gebildet werden.

Als Nebenprod. tritt bei der Oxydation des Trimethyluracils *Methyloxalursäure* und, wenn die Oxydation in der Kälte (10—15°) stattfindet, auch *Oxydimethyluracil* auf; farblose, länglich rhombische Blättchen, die mit $FeCl_3$ intensive Blaufärbung geben. Letztere Verb. ist ein Derivat des β-Dimethyluracils, da sie bei weiterer Oxydation den HOFMANNschen Methylacetylharnstoff und Methyloxalursäure liefert. Auch bei der Oxydation des Trimethyluracils in saurer Lsg. mit der einem Atom entsprechenden Menge Sauerstoff tritt an Stelle des erwarteten Oxytrimethyluracils nur Oxydimethyluracil auf. Da die Menge dieser Nebenprodd. offenbar zu grofs ist, um ihre B. lediglich einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials zuzuschreiben, so sollen weitere Verss. zur Aufklärung dieses Ergebnisses angestellt werden.

BEHREND und GRÜNEWALD konnten das Trioxydihydromethyluracil, von dem sie annahmen, dafs es bei der Oxydation des Methyluracils als Zwischenprod. auftritt, nicht isolieren; den Vff. gelang es dagegen, das Umsetzungsprod. des Dibromoxytrimethyluracils mit überschüssigem KOH rein zu gewinnen. Es stellt einen farblosen, dickflüssigen u. hygroskopischen Sirup dar, der stark sauer reagiert und durch $FeCl_3$ intensiv blau gefärbt wird. Seine Zus. entspricht der Formel $C_7H_{10}O_4N_2$; es ist aber jedenfalls nicht das zuerst entstehende *Trioxydihydrotrimethyluracil*, sondern ein Umlagerungsprod., die *C-Acetyldimethylallantursäure:*

$$\begin{array}{l} CO\cdot CBr_2\cdot C(OH)CH_3 \\ CH_3\cdot N-CO-N\cdot CH_3 \end{array} + 2KOH = 2KBr + \begin{array}{l} CO\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)CH_3 \\ CH_3\cdot N-CO-N\cdot CH_3 \end{array} =$$

$$H_2O + \begin{array}{l} CO-C(OH)\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot CO\cdot N \end{array}.$$

Dafs die entstehende Verb. statt des Pyrimidinrings einen Fünfring enthält, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs sie, mit CrO_3 oxydiert, glatt in Dimethylparabansäure übergeht. Andererseits kann sie durch Reduktion mittels Zn-Staubes in angesäuerter Lsg. nicht in Oxytrimethyluracil übergeführt werden. (LIEBIGs Ann. **327**. 253—68. 2/7. [22/3.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) HELLE.

A. Werner u. **F. Zilkens**, *Über eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen.* Alkylmagnesiumverbb. setzen sich mit Alkylsulfaten in heftiger Rk., jedoch häufig sehr glatt, nach folgender Gleichung um:

$$R\cdot Mg\cdot X + (R')_2SO_4 = R\cdot R' + R'\cdot SO_4\cdot Mg\cdot X.$$

Als 90 g Brombenzol mit 15 g Mg in 300 ccm absol. Ä. gel. und 72,3 g Dimethylsulfat in äther. Lsg. hinzugefügt wurden, bildeten sich 16,5 g *Toluol* u. 2,6 g *Diphenyl*. — Analog wurden aus 50 g p-Bromtoluol 23 g *p-Xylol* (= 74,2% der Theorie), neben kleinen Mengen *Di-p-tolyl*, gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2116—18. 11/7. [17/6.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

C. Willgerodt und **Theodor Umbach**, *Über Derivate des m-Jodtoluols mit mehrwertigem Jod.* I. m-Jodosotoluol und Salze desselben. *m-Jodosotoluol*, $C_6H_4(CH_3)JO$. B. aus m-Tolyljodidchlorid und NaOH; gelblichweifses, amorphes Pulver, bei 206—207° explodierend. — *m-Tolyljodidchlorid*, $C_6H_4(CH_3)JCl_2$. B. beim Einleiten (sehr lange) von trocknem Chlor in eine gekühlte Lsg. von m-Jodtoluol in Lg.; gelbe Nadeln, die sich bei 104° zers., l. in Ä., Chlf., Eg. u. Bzl., wl. in Lg. Wandelt sich beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäfsen nach einiger Zeit in eine leichtflüssige, rote, an der Luft rauchende Fl. um. Die Salze des m-Jodosotoluols sind, mit Ausnahme des basischen Sulfats, ziemlich beständig; sie zers. sich meist erst nach mehreren Tagen. Acetat, $C_6H_4(CH_3)J(O_2C\cdot CH_3)_2$; farblose Nadeln, F. 148°. Basisches Nitrat, $C_6H_4(CH_3)J(OH)NO_3$; gelbes Pulver, F. 79°. Basisches Sulfat, $[C_6H_4(CH_3)J(OH)]_2SO_4$; weifses Pulver, F. 50°. Basisches Chromat, $[C_6H_4\cdot(CH_3)J(OH)]_2CrO_4$; explodiert bei 55°. Basisches Perchlorat, $C_6H_4(CH_3)J(OH)ClO_4$; gelbe Blättchen (aus h. W.), bei 125° explodierend. Basisches Jodat, $C_6H_4(CH_3)\cdot J(OH)JO_3$; weifses Pulver, l. in w. W., A. und Eg.

II. m-Jodotoluol. Verreibt man m-Tolyljodidchlorid mit konz. Chlorkalklsg. und versetzt dann mit wenig HCl, so entsteht *m-Jodotoluol*, weifse, glänzende Blättchen (aus Eg.), bei 220° explodierend, l. in W. und Eg., unl. in Ä., Chlf. und Benzol.

III. Jodiniumverbb. a. Di-m-tolyljodiniumhydroxyd u. seine Salze. Das nach der Methode von V. MEYER u. HARTMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1598) dargestellte *Di-m-tolyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4\cdot CH_3)_2J\cdot OH$, ist nur in Lsg. bekannt. Chlorid, $(C_6H_4\cdot CH_3)_2JCl$, weifse Nadeln (aus W. u. A.), F. 206°; Quecksilberdoppelsalz, $(C_6H_4\cdot CH_3)_2JCl, HgCl_2$, weifse Nadeln (aus h. W.), F. 125°: Platindoppelsalz, $[(C_6H_4\cdot CH_3)_2JCl]_2, PtCl_4$, orangegelber Nd., F. 185°, wl. in h. W. Bromid, $(C_6H_4\cdot CH_3)_2JBr$, gelbe Blättchen (aus A.), F. 146°. Jodid, $(C_6H_4\cdot CH_3)_2J_2$, farblose Nadeln oder sechsseitige Tafeln (aus W.), F. 155°. Nitrat, $(C_6H_4\cdot CH_3)_2JNO_3$, farblose Nadeln, F. 145°, sll. in W. Dichromat, $[(C_6H_4\cdot CH_3)_2J]_2Cr_2O_7$, glänzende Nadeln (aus h. W.), F. 113°, zwischen 123 und 130° verpuffend.

b. Phenyl-m-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze. In analoger Weise wie die vorhergehende Base wird auch das *Phenyl-m-tolyljodiniumhydroxyd*, $C_6H_5(C_6H_4\cdot CH_3)J\cdot OH$, dargestellt, dessen Lsg. alkal. reagiert. Chlorid, $C_6H_5(C_6H_4\cdot CH_3)JCl$, weifse Blättchen (aus W.), F. 213°; Quecksilberdoppelsalz, $C_6H_5(C_6H_4\cdot CH_3)JCl, HgCl_2$, glänzende Nadeln (aus W.), F. 136°; Platindoppelsalz, $[C_6H_5(C_6H_4\cdot CH_3)JCl]_2, PtCl_4$, gelber, in W. etwas l. Nd., F. 180° (Zers.). Bromid, $C_6H_5(C_6H_4\cdot CH_3)JBr$, weifser Nd., F. 193°, zll. in A. und W. Jodid, $C_6H_5(C_6H_4\cdot CH_3)J_2$, hellgelbe Nadeln (aus h. W.), F. 165°. Nitrat, $C_6H_5(C_6H_4\cdot CH_3)JNO_3$, weifses Pulver (aus Chlf.), F. 165—166° (vorher erweichend).

c. m-Tolyl-o-tolyljodiniumhydroxyd u. seine Salze. Beim Verarbeiten äquimolekularer Mengen von o-Jodosotoluol und m-Jodotoluol mit frisch gefälltem Ag_2O und W. von 60° entsteht *m-Tolyl-o-tolyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4\cdot CH_3{}^m)(C_6H_4\cdot CH_3{}^o)J\cdot OH$, in ziemlich konz. Lsg. Chlorid, $(C_6H_4\cdot CH_3)_2JCl$, weifse, glänzende Blättchen, F. 183—185°, sll. in W.; Quecksilberdoppelsalz, $(C_6H_4\cdot CH_3)_2JCl, HgCl_2$, Nadeln (aus W.), F. 124°; Platindoppelsalz, $[(C_6H_4\cdot CH_3)_2JCl]_2, PtCl_4$, gelbes, amorphes Pulver, F. 188°. Bromid, $(C_6H_4\cdot CH_3)_2JBr$, weifse Nadeln (aus W.), F. 172°. Jodid,

$(C_6H_4 \cdot CH_3)_2J_2$, weiße, am Lichte sich gelb färbende Nadeln (aus W.), F. 150°. Nitrat, $(C_6H_4 \cdot CH_3)_2JNO_3$, dünne Tafeln (aus W.), F. 159°.

d. m-Tolyl-p-tolyljodiniumhydroxyd u. seine Salze. *m-Tolyl-p-tolyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4 \cdot CH_3{}^m)(C_6H_4 \cdot CH_3{}^p)J \cdot OH$, bildet sich nach bekannter Methode aus p-Jodoso- und m-Jodotoluol. Chlorid, $(C_6H_4 \cdot CH_3)_2JCl$, mkr. Prismen (aus W.), F. 186°; Platindoppelsalz, $[(C_6H_4 \cdot CH_3)_2JCl]_2, PtCl_4 + 2H_2O$, gelber, flockiger Nd., F. 174° (bei 160—170° zusammengehend). Bromid, $(C_6H_4 \cdot CH_3)_2JBr$, weiße Nadeln (aus W. + A.), F. 184°. Jodid, $(C_6H_4 \cdot CH_3)_2J_2$, hellgelbe Nadeln (aus W.), F. 143°. Cyanid, $(C_6H_4 \cdot CH_3)_2JCN$, gelbliches, beim Aufbewahren sich dunkler färbendes Pulver, F. 104—108°; zerfällt beim Kochen mit NaOH in m-Jodtoluol, Kresolnatrium und NaCN. Nitrat, $(C_6H_4 \cdot CH_3)_2JNO_3$, tafelförmige Kristalle.

e. Monojoddi-m-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze. m-Jodosotoluol gibt, in kalter (—5°) konz. H_2SO_4 gel., bei vorsichtigem Verdünnen der Lsg. durch Eisstückchen unter äußerer Kühlung eine Lsg. des Jodiniumsulfats, aus der durch KJ-Lsg. das Jodid in Form dunkelgelber Flocken ausgefällt wird; durch feuchtes Ag_2O wird das Jodiniumjodid in *Monojoddi-m-tolyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_2J \cdot CH_3)J \cdot OH$, übergeführt. Chlorid, $C_7H_7(C_6H_2J \cdot CH_3)JCl$, weißes Salz, F. 160°; Platindoppelsalz, $[C_7H_7(C_6H_2J \cdot CH_3)JCl]_2, PtCl_4$, gelbe, amorphe Flocken, F. 120° (bei 115° sinternd). Bromid, $C_7H_7(C_6H_2J \cdot CH_3)JBr$, weißer, flockiger Nd., F. 154°. Jodid, $C_7H_7(C_6H_2J \cdot CH_3)J_2$, gelber, amorpher Nd., F. 105°. Dichromat, $[C_7H_7(C_6H_2J \cdot CH_3)J]_2Cr_2O_7$, hellgelber, beim Trocknen sich dunkelgelb färbender Nd., F. 90—94° (bei 70° zusammengehend).

f. Dichloräthyl-m-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze. Das freie *Dichloräthyl-m-tolyljodiniumhydroxyd* wurde nicht dargestellt. Das Chlorid, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4 \cdot CH_3)JCl$, entsteht, wenn 2 Mol. m-Tolyljodidchlorid mit 1 Mol. Acetylensilberchlorid und W. durch stetes Rühren zur Umsetzung gebracht werden; Kristalle (aus W.), F. 174°; Platindoppelsalz, $[C_2H_3Cl_2(C_6H_4 \cdot CH_3)JCl]_2, PtCl_4$, gelbe Nadeln (aus A. u. W.), F. 135° (Zers.). Bromid, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4 \cdot CH_3)JBr$, weißer, aus wenig W. kristallisierbarer Nd., F. 166°. Jodid, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4 \cdot CH_3)J_2$, gelber, flockiger Nd., F. 101°; zers. sich beim Lösen in h. W. (LIEBIGs Ann. **327**. 269 bis 285. 2/7. [26/3.].) HELLE.

C. Willgerodt und **Willy Bergdolt**, *Über Derivate des p-Äthyljodbenzols mit mehrwertigem Jod.* Das als Ausgangsmaterial für die Unters. dienende *p-Äthylamidobenzol* wurde durch Erhitzen von Anilin (300 g) und absolutem A. (150 g) im Autoklaven auf 280° bei Ggw. von $ZnCl_2$ (400 g) als Kondensationsmittel erhalten; die aus dem Sulfat, F. 239° (unkorr.), regenerierte Base läßt sich mittels der Diazoverb. und KJ in *p-Äthyljodbenzol*, Kp. 204° (unkorr.), Kp_{738}. 209,01° (korr.), überführen.

p-Äthyljodosobenzol u. seine Salze. *p-Äthyljodosobenzol*, $C_6H_4(C_2H_5)JO$. B. aus dem Jodidchlorid u. 5%iger NaOH; schneeweißes, amorphes Pulver, F. 89°; unl. in W., A. und Ä. — *p-Äthylphenyljodidchlorid*, $C_6H_4(C_2H_5)JCl_2$. B. beim Einleiten von trocknem Chlor in eine gekühlte Lsg. von p-Äthyljodbzl. in Eg.; hellgelbe Nadeln (aus Eg.), zers. sich bei 103°. Verss., andere Salze der Base in analysenreinem Zustande darzustellen, mißlangen.

p-Äthyljodobenzol. Läßt man p-Äthylphenyljodidchlorid mit konz. Natriumhypochloritlsg. längere Zeit in inniger Berührung, so geht das Jodidchlorid vollständig in *p-Äthyljodobenzol*, $C_6H_4(C_2H_5)JO_2$, weiße Blättchen (aus Eg.), Zers. bei 196,5°, über.

Jodiniumverbb. a. Di-p-äthylphenyljodiniumhydroxyd und seine Salze. Werden äquimolekulare Mengen von p-Äthyljodosobenzol u. p-Äthyljodobenzol mit feuchtem Ag_2O und W. 24 Stdn. lang gerührt, so entsteht eine alkal.

reagierende, wss. Lsg. des *Di-p-äthylphenyljodiniumhydroxyds*, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5)_2J \cdot OH$. Chlorid, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5)_2JCl$, weiße Blättchen oder (aus W.) Nadeln, F. 150°, unl. in organischen Lösungsmitteln; Quecksilberdoppelsalz, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5)_2JCl, HgCl_2$, feine, weiße Nadeln (aus h. W.), F. 120°; Platindoppelsalz, $[(C_6H_4 \cdot C_2H_5)_2JCl]_2, PtCl_4 + 3H_2O$, gelbe Nadeln, Zers. bei 148°. Bromid, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5)_2JBr$, feine, weiße, am Lichte sich zersetzende Nadeln (aus W.), F. 145°; unl. in organ. Lösungsmitteln. Jodid, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5)_2J_2$, feine, weiße, beim Liegen an der Luft sich bald zersetzende Nädelchen (aus W.), F. 42°.

b. Phenyl-p-äthylphenyljodiniumhydroxyd u. seine Salze. Das nur in wss. Lsg. bekannte *Phenyl-p-äthylphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)J \cdot OH$, wird in bekannter Weise dargestellt. Chlorid, $(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JCl$, farblose, beständige Nadeln (aus W.), F. 169°, wl. in organischen Lösungsmitteln; Quecksilberdoppelsalz, $[(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JCl]_2, HgCl_2$, feine, weiße Nädelchen, F. 125°; Platindoppelsalz, $[(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JCl]_2, PtCl_4 + 3H_2O$, gelbe Nadeln (aus W.), F. 155°. Bromid, $(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JBr$, weiße Nädelchen (aus W.), F. 172°. Jodid, $(C_6H_5) \cdot (C_6H_4 \cdot C_2H_5)J_2$, gelbliche Nadeln (aus W.), F. 160°. Nitrat, $(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JNO_3$, schneeweiße Blättchen (aus h. W.), F. 138°.

c. p-Äthylphenyl-o-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze. Die Darst. der wss. Lsg. des *p-Äthylphenyl-o-tolyljodiniumhydroxyds*, $(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)J \cdot OH$, erfolgt nach bekanntem Verf. Chlorid, $(C_7H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JCl$, schneeweiße Blättchen, F. 165°; Platindoppelsalz, $[(C_7H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JCl]_2, PtCl_4$, gelbe Flocken, F. 132°. Bromid, $(C_7H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JBr$, weiße Blättchen (aus W.), F. 150°. Jodid, $(C_7H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)J_2$, weißer Nd., F. 139°.

d. Monojoddi-p-äthylphenyljodiniumhydroxyd u. seine Salze. Das *Monojoddi-p-äthylphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5)(C_6H_2J \cdot C_2H_5)J \cdot OH$, ist aus dem Jodid mittels feuchten Silberoxyds darstellbar. Ein Sulfat der Base erhält man beim Eintragen von feuchtem p-Äthyljodosobenzol in konz., auf etwa —10° abgekühlte H_2SO_4 und Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Eisw.; KJ fällt aus der Lsg. des Sulfats das weiße, sich bald braun färbende Jodid $(C_6H_4 \cdot C_2H_5)(C_6H_2J \cdot C_2H_5)J_2$, F. 90°, KBr das Bromid $(C_6H_4 \cdot C_2H_5)(C_6H_2J \cdot C_2H_5)JBr$, weiße Blättchen, F. 120°. Eine h. Lsg. des Sulfats gibt mit angesäuerter $HgCl_2$-Lsg. das Quecksilberdoppelsalz $[(C_6H_4 \cdot C_2H_5)(C_6H_2J \cdot C_2H_5)JCl]_2, HgCl_2$, schwach rosa gefärbte Blättchen, F. 142°; Platindoppelsalz, $[(C_6H_4 \cdot C_2H_5)(C_6H_2J \cdot C_2H_5)JCl]_2, PtCl_4$, gelbe Nadeln, F. 135°.

e. Salze der Dichloräthyl-p-äthylphenyljodiniumbase. Das Chlorid der *Dichloräthyl-p-äthylphenyljodiniumbase*, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JCl$, erhält man beim Verreiben von Acetylensilberchlorid u. p-Äthylphenyljodidchlorid mit W.; weiße, am Lichte sich zers. Nadeln, F. 134°; Quecksilberdoppelsalz, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot JCl]_2, HgCl_2$, weiße Nadeln, F. 67,5°; Platindoppelsalz, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JCl]_2, PtCl_4 + 2H_2O$, gelbe, bei 128° sich zers. Nadeln. Bromid, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JBr$, weiße Nadeln (aus W.), F. 129°. Jodid, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)J_2$, gelbes, amorphes, schon bei Zimmertemperatur zersetzliches Salz, F. 69° (Zers.).

f. α-Naphtyl-p-äthylphenyljodiniumhydroxyd u. seine Salze. Durch Umsetzung von α-Jodosonaphtalin und p-Äthyljodobenzol mit feuchtem Ag_2O und W. bei 80° läßt sich eine ziemlich konz. wss. Lsg. des *α-Naphtyl-p-äthylphenyljodiniumhydroxyds*, $(C_{10}H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)J \cdot OH$, erhalten. Chlorid, $(C_{10}H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JCl$, weißes Pulver, F. 168°; Quecksilberdoppelsalz, $[(C_{10}H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JCl]_2, HgCl_2$, weißes Pulver, F. 56°; Platindoppelsalz, $[(C_{10}H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JCl]_2, PtCl_4$, gelbe Nadeln, F. 170°. Bromid, $(C_{10}H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)JBr$, weiße Flocken, F. 156°. Jodid, $(C_{10}H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)J_2$, gelbes, unter Bräunung sich bald zers. Pulver, F. 48°. Pyrochromat, $[(C_{10}H_7)(C_6H_4 \cdot C_2H_5)J]_2Cr_2O_7$, gelbes Pulver, F. 56° (explodierend), in W. unter teilweiser Zers. l. (LIEBIGs Ann. **327**. 286—300. 2/7. [26/3.].) HELLE.

C. Willgerodt und **Paul Sckerl**, *Über Derivate des p-Propyljodbenzols mit mehrwertigem Jod. p-Amidopropylbenzol* läfst sich durch Erhitzen von Anilin (200 g) und n-Propylalkohol (120 g) mit $ZnCl_2$ (300 g) auf 280° in eisernen Bombenröhren erhalten; das Rohprod. wird fraktioniert, und die für p-Amidopropylbenzol in Betracht kommenden Fraktionen werden mit verd. H_2SO_4 behandelt. Das aus dem kristallisierenden Sulfate freigemachte p-Amidopropylbenzol ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp. 224—226°, das schon bei kurzem Aufbewahren dunkel wird; in W. ist es wl. Löst man das reine kristallisierte Sulfat in konz. H_2SO_4, diazotiert die verd. Lsg. mittels $NaNO_2$ u. fügt KJ-Lsg. zu, so scheidet sich *p-Propyljodbenzol*, schwach gelb gefärbtes, aromatisch riechendes Öl, Kp. 240—242°, ab.

p-Propyljodosobenzol u. seine Salze. *p-Propyljodosobenzol*, $C_6H_4(C_3H_7)JO$. B. aus dem Jodidchlorid und 5%iger NaOH bei +4°; weifsliches Pulver, bei 105° explodierend. — *p-Propylphenyljodidchlorid*, $C_6H_4(C_3H_7)JCl_2$. B. beim Einleiten von trocknem Chlor in eine Lsg. von 1 Tl. p-Propyljodbenzol in 1 Tl. Chlf. u. 6 Vol.-Tln. PAe.; gelbe Nadeln (aus Ä.), F. 68°.

Das Propyljodosobenzol liefert folgende Salze: Acetat, $C_6H_4(C_3H_7)J(O \cdot C_2H_3O)_2$, durchsichtige Säulen, F. 101°, die sich beim Liegen an der Luft bald zers. Basisches Nitrat, $C_6H_4(C_3H_7)J(OH)NO_3$, sehr leicht zers. Pulver, das schon nach einigen Tagen zu einem Öl zerfliefst. Basisches Sulfat, $[C_6H_4(C_3H_7)J(OH)]_2SO_4$, gelblichweifses Pulver (aus Bzl. + absol. Ä.), explodiert bei etwa 90°. Basisches Jodat, $C_6H_4(C_3H_7)J(OH)JO_3$, gelbes, kristallinisches Pulver (aus Bzl. + Ä.), F. 75° (Zers.). Basisches Perchlorat, $C_6H_4(C_3H_7)J(OH)ClO_4$, citronengelbes Pulver, explodiert bei 73° mit starkem Knall, sowie spontan mit heftiger Detonation beim Aufbewahren. Chromat, $C_6H_4(C_3H_7)JCrO_4$ (?), sehr unbeständiger, hellroter, flockiger Nd., bei 35 bis 40° mit Knall explodierend.

p-Propyljodobenzol. *p-Propyljodobenzol*, $C_6H_4(C_3H_7)JO_2$, wird am einfachsten u. bequemsten durch Einw. von k. W. auf die Jodosoverb. dargestellt; stark lichtbrechende Blättchen (aus h. W.), zwischen 185 und 200° explodierend. Das durch unterchlorige S. bereitete Präparat ist sehr unrein und mufs aus W. oder Eg. umkristallisiert werden.

Jodiniumverbb. a. Di-p-propylphenyljodiniumhydroxyd und seine Salze. Nach dem V. MEYER-HARTMANNschen Verf. erhält man nur geringe Mengen des *Di-p-propylphenyljodiniumhydroxyds*, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2J \cdot OH$, vorteilhafter ist es, die Jodosoverb. für sich durch Erwärmen mit W. und Ag_2O zur Rk. zu bringen; die Base zers. sich beim Eindunsten ihrer wss. Lsg. Beim Versetzen der Lsgg. der Base mit NaCl, Brom- oder Jodkalium fallen die halogenwasserstoffsauren Salze der Jodiniumbase aus. Chlorid, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2JCl$, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 143°; Quecksilberdoppelsalz, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2JCl, HgCl_2$, kristallinischer Nd., F. 128°; Platindoppelsalz, $[(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2JCl]_2, PtCl_4$, fleischfarbiger Nd. oder (aus W.) Kristallblättchen, F. 163° (Zers.). Bromid, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2JBr$, farblose Nadeln, F. 158°. Jodid, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2J_2$, glasglänzende Nadeln (aus W.), F. 135—140° (Zers.). Perjodid, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2J_2 \cdot J_2$. B. beim Versetzen einer Lsg. des Jodids in Chlf. mit Jod-Chlf.-Lsg. und Fällen mit Lg.; diamantglänzende Kristalle (aus Chlf. + A.), F. 57°. Jodat, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2JJO_3$, gelbe, durchsichtige, glasartige M., F. 92° (Gasentw., Braunfärbung).

b. p-Propylphenyl-o-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze. Auch das freie *p-Propylphenyl-o-tolyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)(C_6H_4 \cdot CH_3)J \cdot OH$, läfst sich in festem Zustande nicht darstellen; wss. Lsgg. erhält man beim Schütteln von p-Propyljodobenzol u. o-Jodosotoluol mit Ag_2O u. W. Chlorid, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)(C_7H_7) \cdot JCl$, farblose Blättchen (aus wenig h. W.), F. 133° (Zers.); Platindoppelsalz, $[(C_6H_4 \cdot C_3H_7)(C_7H_7)JCl]_2, PtCl_4$, rötliche Kristalle, F. 144° (Zers.). Bromid, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)(C_7H_7) \cdot$

JBr, rein weifses, kristallinisches Pulver, F. 133° (Zers.). Jodid, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)(C_7H_7)J_2$, rein weifse Kristalle (aus W.), die sich bei 123° zersetzen.

c. Monojoddi-p-propylphenyljodiniumhydroxyd u. seine Salze. Das *Monojoddi-p-propylphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_3J \cdot C_3H_7)(C_6H_4 \cdot C_3H_7)J \cdot OH$, wird durch Ag_2O aus dem Jodid, und dieses aus dem Sulfat der Base mittels KJ erhalten. Das Sulfat der Base läfst sich nach dem V. MEYER-HARTMANNschen Verf. durch Eintragen von p-Propyljodosobenzol in konz., auf —8° abgekühlte H_2SO_4 unter beständigem Umrühren darstellen; Vff. teilen aber nicht die Ansicht V. MEYERS über die Wirkung der konz. H_2SO_4 auf die Jodosoverb., sie sind vielmehr der Überzeugung, dafs statt der von V. MEYER angenommenen Wasseraufnahme sofort Wasserabgabe und danach oder auch gleichzeitig die Überführung der Jodoso- in die Jodiniumbase stattfindet. Die von ihnen vertretene Anschauung geben sie in folgenden Gleichungen wieder:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 \cdot JO + H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot J : O_4S + H_2O;$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5 \cdot J : O_4S + H_2SO_4 = C_6H_5J(O \cdot SO_3H)_2;$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle SO_2 + HC_6H_4J(O \cdot SO_3H)_2 + (H_2SO_4)_X =$$

$$(C_6H_5)(C_6H_4J)J \cdot O \cdot SO_3H + H_2S_2O_6 + (H_2SO_4)_X \text{ oder}$$

$$\text{IV.}\quad C_6H_5J(O \cdot SO_3H)_2 + HC_6H_4J(O \cdot SO_3H)_2 =$$

$$(C_6H_5)(C_6H_4J)J \cdot O \cdot SO_3H + H_2SO_4 + H_2S_2O_6.$$

Das Chlorid der Base, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)(C_6H_3J \cdot C_3H_7)JCl$, zers. sich beim Kochen mit W. und schm. unter Zers. bei 43°; Quecksilberdoppelsalz, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)(C_6H_3J \cdot C_3H_7) \cdot JCl, HgCl_2$, weifse Kristallrosetten (aus Chlf.), die sich bei 95° zers.; Platindoppelsalz, $[(C_6H_4 \cdot C_3H_7)(C_6H_3J \cdot C_3H_7)JCl]_2, PtCl_4$, rosafarbiger Nd., Zers. bei 140°. Bromid, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)(C_6H_3J \cdot C_3H_7)JBr$, rein weifser Nd., F. 45°, der sich beim Kochen mit W. zers. Jodid, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)(C_6H_3J \cdot C_3H_7)J_2$, am Lichte sich gelb färbendes Salz, schrumpft bei 38° unter Zers. zusammen. (LIEBIGS Ann. **327**. 301—17. 2/7. [26/3.].)

HELLE.

C. Loring Jackson und **A. H. Fiske**, *Über Nitroderivate des v-Tribrombenzols. 1-Nitro-3,4,5-tribrombensol*, $C_6H_2Br_3NO_2$. B. Dibrom-p-nitranilin (KÖRNER, Gaz. chim. ital. **4**. 346) wird mit HBr (D. 1,35) und $NaNO_2$ behandelt. Kristalle (aus h. A.), F. 112°. Werden 5 g Nitrotribrombenzol mit aus 0,8 g Na und 25 ccm CH_3OH erhaltenen $NaOCH_3$ (2 Mol.) 2 Tage lang in der Kälte stehen gelassen, so entsteht das von KÖRNER (l. c.) aus Dibromnitrophenol und CH_3J dargestellte *2,6-Dibrom-4-nitroanisol*, $C_6H_2Br_2 \cdot NO_2 \cdot OCH_3$, F. 122,6°. Beim Kochen von 4 g Nitrotribrombenzol mit aus 2,4 g Na und 20 ccm CH_3OH erhaltenem $NaOCH_3$ wird neben etwas Anisol *4-Methoxy-3,5-dibromasoxybensol*, $(C_6H_2Br_2 \cdot OCH_3)_2N_2O$ gebildet. Büschel gelblichweifser Nadeln (aus Bzl.), F. 214°, ll. in Chlf.; l. in Bzl.; wl. in Aceton und Eg., swl. in Methyla. und Ä.; unl. in A., Lg., W., kons. HCl. Wird beim Kochen mit $SnCl_2$-Lsg., konz. HCl und Sn, sowie durch Al und NaOH nicht verändert. Zn und Eg. scheinen Reduktion zu bewirken, doch konnte kein Reduktionsprod. isoliert werden. HJ bewirkt vollständige Zers. Die B. der Azoxyverb. hängt nicht von der Temperatur, sondern nur von der Kons. des $NaOCH_3$ ab. Dieselbe wurde auch aus dem Anisol durch Einw. von starkem $NaOCH_3$ erhalten. — *2,6-Dibrom-4-aminoanisol*, $C_6H_2Br_2 \cdot NH_2 \cdot OCH_3$, entsteht aus dem Nitroanisol durch Reduktion mittels $SnCl_2$ und HCl (vgl. STAEDEL, LIEBIGS Ann. **217**. 71). Kurze weifse Prismen mit ebener Basis (aus A.), F. 64—65°, ll. in AA., Ä., Bzl.; l. in Eg., h. Lg., unl. in W. — *2,6-Dibrom-4-nitrophenetol*, $C_6H_2Br_2OC_2H_5 \cdot NO_2$. B. Aus Nitrotribrombenzol und schwacher $NaOC_2H_5$-Lsg. analog wie beim Anisol. Lange, sehr spitze, sich verzweigende weifse Nadeln (aus A.), F. 58—59°, sll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton; l. in AA., Lg.; unl.

in W. STAEDEL (l. c.) gibt für diese Verb. F. 108° an. Das nach den Angaben STAEDELS aus 2,6-Dibrom-4-nitrophenol dargestellte Phenetol erwies sich jedoch als identisch mit dem aus Nitrotribrombenzol erhaltenen. — *4-Äthoxy-3,5-dibromazoxybenzol*, $(C_6H_2Br_2 \cdot OC_2H_5)_2N_2O$, aus Nitrotribrombenzol oder Dibromnitrophenetol und starker $NaOC_2H_5$-Lsg., am besten in der Kälte. Sehr schlanke, gelblich-weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 163°, l. in Bzl.; wl. in AA., Ä., Eg., Lg. Wird von NaOH auch in der Hitze nur wenig, von konz. HCl garnicht zers. — *2,6-Dibrom-4-aminophenetol*, $C_6H_2Br_2 \cdot NH_2 \cdot OC_2H_5$. B. Durch Reduktion der Nitroverb. mittels $SnCl_2$ und HCl. Große, weiße Platten (aus A.), F. 107°, ll. in Bzl., Ä., Aceton; l. in A., Chlf., h. Lg. Chlorid, $C_6H_2Br_2 \cdot OC_2H_5 \cdot NH_2Cl$, wurde durch Einleiten von HCl-Gas in die Bzl.-Lsg. dargestellt. Auch für dieses Phenetidin gibt STAEDEL (l. c.) einen anderen F. (67°) an.

3,4,5-Tribrom-1,2-dinitrobenzol, $C_6HBr_3(NO_2)_2$. B. 50 g Tribromnitrobenzol werden mit 200 ccm rauchender HNO_3 und 50 ccm kons. H_2SO_4 2½ Stunden lang nahezu zum Sieden erhitzt. Große, gut ausgebildete, gelblichweiße, scheinbar monokline Prismen (aus A.), F. 160°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, Eg.; l. in h. AA., Ä., h. Lg.; unl. in W. — *2,3,4-Tribrom-6-nitroanisol*, $C_6HBr_3 \cdot NO_2 \cdot OCH_3$ entsteht, wenn 10 g fein gepulvertes Tribromdinitrobenzol mit einer Lsg. von 1 g Na in 200 ccm CH_3OH unter häufigem Schütteln ½ Stunde lang stehen gelassen werden. In der von den entstandenen Nadeln abfiltrierten Fl. ist die Ggw. eines Nitrits, aber nicht die eines Bromids nachweisbar. Glänzend weiße, verfilzte Nadeln (aus A.), F. 109—110°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton; wl. in AA., Eg., Lg.; unl. in W. Läßt sich durch Kochen mit H_2SO_4 (D. 1,44) nicht verseifen. — Werden 2 g Tribromdinitrobenzol mit einer Lsg. von 0,25 g Na in 25 ccm CH_3OH 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht, so wird *Dimethoxydibromnitrobenzol*, $C_6HBr_2 \cdot NO_2 \cdot (OCH_3)_2$, gebildet. Durch W. wird gelber Nd. ausgefällt. Im Filtrat kann die Ggw. von Nitrit und Bromid nachgewiesen werden. Lange, verzweigte, weiße Nadeln (aus A.), F. 81°. Wird beim Stehen braun. Ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton; wl. in CH_3OH, Eg., Lg.; unl. in W. — *2,3,4-Tribrom-6-nitrophenetol*, $C_6HBr_3 \cdot NO_2 \cdot OC_2H_5$. B. Aus Tribromdinitrobenzol und $NaOC_2H_5$ analog wie beim Anisol. Kleine weiße, beim Stehen gelb und schließlich braun werdende Rosetten (aus A.), F. 74°, ll. in Ä., Bzl., Chlf.; wl. in AA., Eg., Lg. — *2,3,4-Tribrom-6-nitrophenol*, $C_6HBr_3 \cdot NO_2 \cdot OH$ entsteht beim Kochen des Tribromdinitrobenzols mit NaOH. Ziemlich dicke gelbe Prismen mit quadratischen Endflächen (aus Bzl.), F. 120—121°, ll. in Chlf., Aceton, h. Bzl.; l. in AA., Ä., Eg.; wl. in W. und Lg. Na-Salz, karmoisinrote Kristalle (aus h. W.), leichter l. in A. als in W. Die wss. Lsg. desselben gibt mit $Sr(NO_3)_2$ glänzend orangeroten, mit $Ba(NO_3)_2$ orangegelben, mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ roten, flockigen Nd. Ag-Salz, kleine rote Nadeln (aus h. W.). Ag-Salz gibt bei Einw. von CH_3J 2,3,4-Tribrom-6-nitroanisol, F. 109°. Es werden demnach bei Einw. von NaOH und von $NaOCH_3$ auf Tribromdinitrobenzol dieselben NO_2-Gruppen substituiert. — Bei Einw. von Natriummalonester auf Tribromdinitrobenzol entsteht ein rotes Na-Salz einer *Verbindung*, deren N-Gehalt der Formel $C_6HBr_2(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ entspricht. F. 103—104°. — *2,3,4-Tribrom-6-nitranilin*, $C_6HBr_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2$, entsteht bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf Tribromdinitrobenzol in der Kälte. Hellgelbe, haardünne, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus Bzl.) F. 161°, ll. in Bzl., Aceton, Chlf.; l. in Ä., Methyla., Eg.; wl. in A.; unl. in k. Lg. und W. Ist nicht identisch mit dem von JACKSON und GALLIVAN (Amer. Chem. J. 20. 179; C. 98. I. 939) aus Tribromacetanilid erhaltenen Tribromnitranilin (F. 130°) und kann deshalb nur die Konst. NH_2^1, $Br_2^{2,3}$, Br^4, NO_2^6 besitzen. Vers. die Verb. in Nitrotetrabrombenzol überzuführen, verliefen negativ. — Wird Tribromdinitrobenzol 3 Tage lang mit alkoh. NH_3 im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so wird *2,4-Dibrom-6-nitro-m-phenylendiamin*, $C_6HBr_2 \cdot NO_2(NH_2)_2$, gebildet. Im Filtrate, der durch W. ausgefällten M. kann Nitrit,

Bromid und Tribromnitrophenol (F. 120—121°) nachgewiesen werden. Uhrglasförmige Büschel oder verzweigte hellgelbe Nadeln (aus h. A.), F. 189—190°, sll. in Aceton; l. in AA., Ä., Chlf., Eg.; wl. in Bzl.; swl. in Lg. Gibt kein Chlorid. — *2,3,4-Tribrom-6-nitrodiphenylamin*, $C_6HBr_3 \cdot NO_2 \cdot NHC_6H_5$, entsteht beim Kochen von Tribromdinitrophenol mit Anilin. Rote Prismen (aus A.) (bei den ersten Kristallisationen werden hellrote Prismen und Rosetten feiner, langer Nadeln gebildet, die bei wiederholter Kristallisation in die roten Prismen übergehen. Die Verb. scheint demnach in zwei Modifikationen zu existieren). F. 138—139°, l. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton; wl. in AA. und Eg.; unl. in Lg. u. W. — *3,4,5-Tribrom-o-phenylendiamin*, $C_6HBr_3(NH_2)_2$. B. aus Tribromdinitrobenzol durch Reduktion mittels Sn und starker HCl. Wird an der Luft sehr rasch braun. F. 91° (?), ll. in Ä. oder Aceton; l. in AA., Bzl., Eg.; wl. in Chlf.; unl. in Lg. und W. Chlorid, $C_6HBr_3 \cdot NH_2 \cdot NH_2Cl$ wurde durch Sättigen der Bzl.-Lsg. mit HCl-Gas dargestellt. — Werden 2 g des Diamins mit einer Lsg. von 1,2 g Phenanthrenchinon in 125 ccm Eg. gemischt und 1 Stunde lang stehen gelassen, so wird *Diphenylen-3,4,5-tribromchinoxalin*, $C_6HBr_3N_2C_{14}O_8$, gebildet. Gelbe M. (durch Extraktion mit Aceton und wenig Bzl. gereinigt), schmilzt bei 250° noch nicht, unl. in allen Lösungsmitteln. — Aus dem Diamin und Benzil entsteht analog *Diphenyl-3,4,5-tribromchinoxalin*, $C_6HBr_3N_2C_2(C_6H_5)_2$. Ziegelrotes Pulver, ll. in Bzl. und Chlf.; l. in Ä. und Aceton; wl. in AA. und Eg.; unl. in Lg. und W.

Es ist besonders bemerkenswert, daſs im Tribromdinitrobenzol eine Nitrogruppe leichter als ein Br-Atom ersetzt wird. Dieser Ersatz der Nitrogruppe findet bei allen, in der Kälte verlaufenden Rkk. statt, mit Ausnahme der Einw. von Natriummalonester. (Amer. Chem. J. **30**. 53—82. Juli. Chem. Lab. of HARVARD College.)

ALEXANDER.

A. Hantzsch, *Über Diazoniumazide* $Ar \cdot N_3$. Der Vf. erhielt durch Einw. von Derivaten des Azoimids auf Diazohydrate die *Diazoniumazide* (s. nebensteh. Formel). Am besten werden dieselben durch Wechselwirkung zwischen Antidiazohydraten und *Stickstoffkohlensäureester*, $N_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, in äther. Verdünnung dargestellt; sie fallen dabei sofort unl. aus. Den Stickstoffkohlensäureester gewinnt man nach folgendem Verf.: In ein Gemisch von überschüssigem Zinkstaub und verd. Essigsäure trägt man Nitrourethannatrium ein; nach 1 Stunde wird die farblos gewordene Fl. abgesaugt, mit Soda nahezu neutralisiert und in die schwach saure Fl. etwas mehr als die berechnete Menge Nitrit eingetragen; nach kurzem Stehen wird ausgeäthert, die Ä.-Lsg. mit Bicarbonat gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Ä. hinterbleibt der Stickstoffkohlensäureester als farblose, stechend riechende Fl. — *p-Nitrobenzoldiazoniumazid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3$. Weiſser Nd., der in trockenem Zustande heftig explodiert unter Ausstrahlung eines glänzend weiſsen Lichtes; ll. in W., kuppelt sofort mit β-Naphtol in alkal. Lsg.; durch NaOH wird es in Diazotat und Stickstoffnatrium gespalten. — *p-Benzoylbenzoldiazoniumazid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4N_3$. Weiſser Nd.; zers. sich bei 116—117° unter Explosion. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2056—58. 11/7. [15/6.].)

PRAGER.

A. Hantzsch u. R. Vock, *Über Diazoniumfluoride*. Den Vff. ist es gelungen, die bisher unbekannten *Diazoniumfluoride* zu erhalten, und zwar durch Diazotierung von Anilinbasen in einem Gemisch von Eg. und stärkster wss. Flufssäure mit Amylnitrit bei —15° und Ausfällung der Fluoride mittels Ä. unter starker Kühlung. Die so erhaltenen Salze sind stets saure Diazoniumfluoride, $Ar \cdot N_2F \cdot HF$. Die Verss. zur Darst. der neutralen Fluoride waren erfolglos. Die sauren Diazoniumfluoride sind ll. in W., besitzen stark saure Rk. und sind um so beständiger, je stärker negativ der Benzolrest durch Substitution geworden ist. Sie zeigen weder

die für die übrigen Diazohaloide charakteristische Spaltung in Stickstoff u. Halogenbenzol, noch können sie auf irgend welche andere Weise in Fluorbenzole übergeführt werden. Bei der Zers. entstehen bei Ausschluſs von W. fluorfreie Benzole neben harzigen Prodd., bei Anwesenheit von W. Phenole, bez. Diazoaminokörper. — *Saures Benzoldiazoniumfluorid* wird als gelbliches, durch Reiben erstarrendes Öl erhalten; es färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur sofort orangerot bis braun; es ist sehr zerfließlich. — *Saures p-Brombenzoldiazoniumfluorid* erstarrt ebenfalls schwer. Beim Kochen mit W., sowie beim Zersetzen mit feuchtem Cu-Pulver entsteht p-Bromphenol. — *Saures Tribrombenzoldiazoniumfluorid*, $C_6H_2Br_3 \cdot N_2F \cdot HF + 2H_2O$, ist wenig explosiv; zers. sich in wss. Lsg. erst bei längerem Kochen vollständig, wobei sich außer Harz etwas Tribrombenzol bildet, gibt beim Erwärmen mit A. Aldehyd und Tribrombenzol, beim Hinzufügen einer salzsauren Kupferchlorürlösung Monochlortribrombenzol vom F. 80—82°; auch durch Kupferpaste wird nur Tribrombenzol, kein fluoriertes Benzol gebildet. — *Saures p-Nitrobenzoldiazoniumfluorid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2F \cdot HF \cdot H_2O$. Weiße flockige Masse; färbt sich bald gelb bis braun und wird dadurch unl.; gibt in wss. Lsg. nach längerem Kochen p-Nitrophenol, beim Erhitzen mit A. Nitrobenzol, auf Zusatz salzsaurer Cu_2Cl_2-Lsg. p-Nitrochlorbenzol, bei Berührung mit Kupferpaste p-Nitrophenol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2059—61. 11/7. [15/6.].) PRAGER.

A. Hantzsch und **R. Vock**, *Zur Reaktion zwischen Diazoniumsalzen und Alkoholen.* Nach den Unterss. von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3337; C. **1901**. I. 1155) führt die normale Rk. zwischen Diazoniumsalzen u. Alkoholen zu Phenoläthern; nur aus halogenierten, bez. nitrierten Diazoniumsalzen bilden sich halogenierte, bez. nitrierte Benzole. Es hat sich nun gezeigt, daſs die B. von KW-stoffen an Stelle von Phenoläthern auch durch Anwendung hochmolekularer Alkohole begünstigt wird. Mit gewöhnlichem Benzoldiazoniumchlorid reagieren die Propylalkohole noch unter B. der Propylphenyläther, und es entstehen nicht einmal Spuren von Propionaldehyd, bez. Aceton; Gärungsamylalkohol hingegen liefert nur noch zum Teil Amylphenyläther, zum Teil auch Valeral, bez. ein Kondensationsprod. desselben; Benzylalkohol endlich erzeugt vorwiegend Benzaldehyd und nur wenig Benzylphenyläther. Von mehrwertigen Alkoholen reagiert das niedrig molekulare Glycerin analog den Propylalkoholen und bildet außer Harz nur Glycerinmonophenyläther; Mannit und Benzoin werden von Diazoniumchlorid nicht angegriffen. Tribromdiazoniumsulfat, das sich schon mit Methyl- u. Äthylalkohol fast ausschließlich in Aldehyd und Tribrombenzol umsetzt, oxydiert auch die erwähnten höheren einwertigen Alkohole zu Aldehyden, bez. Ketonen, verwandelt aber weder Glycerin in Glycerose, noch Mannit in Mannose, sondern erzeugt mit diesen mehrwertigen Alkoholen nur Harze, obgleich auch hierbei Tribrombenzol, also das die Aldehydbildung anzeigende Zersetzungsprod. des Tribromdiazoniumsalzes entsteht.

Glycerinmonophenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. Nadeln aus Bzl + Lg. F. 56°; ll. in organ. Fll. und in W. Wird durch Brom leicht übergeführt in *Bromphenylglycerinäther*, $C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, Kristalle aus A., F. 81°, ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2061—64. 11/7. [15/6].) PRAGER.

A. Hantzsch und **R. Vock**, *Zur Reduktion der Diazoverbindungen.* Die von FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 587) entdeckte Reduktion normaler Diazotatlsgg. zu Benzolen durch alkalische Zinnoxydullsg. ist der einzige Prozeſs, bei dem sich Syndiazotate prinzipiell anders verhalten, als Antidiazotate. Während sich die Antidiazotate bei allen anderen Rkk. nur durch geringere Reaktionsgeschwindigkeit von den Synkörpern unterscheiden, bleiben sie gegenüber alkal.

Stannolsg. völlig intakt. Die Vff. haben diese Rk. nochmals untersucht und folgende Resultate gewonnen: Alle Normaldiazolsgg. liefern mit alkalischer Zinnoxydullsg. Benzole und Phenylhydrazine, und zwar schon unter 0°; alle Antidiazotate bleiben hierbei intakt; nur Tribromantidiazotat wird reduziert, aber auch erst beim Erwärmen. Der Unterschied isomerer Diazotate im Verhalten gegen Zinnoxydullsg. bleibt also bestehen und kann zur Diagnose verwendet werden. Vermischt man gleich konz. Lsgg. von Syn- und Antisalz mit derselben alkal. Zinnchlorürlsg. bei gewöhnlicher Temperatur, so entwickelt die Synsalzlsg. sofort Stickstoff (unter B. von Benzol), die Antisalzlsg. bleibt unverändert. Durch diese Probe liefs sich auch bestätigen, dafs die Diazoester bei der Verseifung nicht Normaldiazotate, sondern Isodiazotate liefern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2065—69. 11/7. [15/6].) PRAGER.

A. Hantzsch, *Zur Atomwanderung bei Diazoverbindungen.* A. Zur Wanderung von Halogenen bei Diazohaloiden. Wie der Vf. vor einiger Zeit nachgewiesen, wandeln sich o- u. p-substituierte Dibrom- und Tribromdiazoniumchloride in o- u. p-chlorierte Diazoniumbromide um. Es wurde nun geprüft, ob diese Wanderung von Halogenatomen allgemein eintritt, ob also überhaupt das Halogen mit dem kleineren Atomgewicht innerhalb des Benzolringes seinen Platz mit dem Halogen vom gröfseren Atomgewicht aufserhalb des Benzolringes wechsele. Dies ist jedoch nicht der Fall. Aus 2,4,6-Trijoddiazoniumchlorid entstehen niemals chloriertes, aus 2,4,6-Tribromdiazoniumfluorid niemals fluoriertes Diazobenzolsalz oder deren Zersetzungsprodd. — *2,4,6-Trijodanilin*, $C_6H_2J_3.NH_2$. Darst. 7,5 g Anilin werden mit viel überschüssiger 36%ig. Salzsäure versetzt u. dann mit einer ebenfalls konz. salzsauren Lsg. von etwas mehr als der berechneten Menge (42 g) Jodmonochlorid versetzt; nach mehrstündigem Stehen wird filtriert u. aus Eg. umkristallisiert. Ausbeute 40% der Theorie. — *2,4,6-Trijodbenzoldiazoniumchlorid*, aus Trijodanilinchlorhydrat und Amylnitrit in HCl-haltigem Ä. darstellbar, ist gelb gefärbt, in W. swl. mit gelber Farbe; es zers. sich etwas oberhalb 120°; bei längerem Stehen im Exsikkator verliert es allen Stickstoff unter B. von Trijodbenzol.

B. Zur Zersetzung des Tribromdiazohydrats. Nach HANTZSCH und POHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2964; C. **1902**. II. 1102) verwandeln sich Tribromdiazoniumsalze durch Alkalien, ja auch langsam schon durch Natriumacetat zuerst in das unbeständige Tribromdiazohydrat, $Br_3C_6H_2 \cdot N_2 \cdot OH$, das sich sehr rasch in das isomere Tribromphenylnitrosamin umlagert:

$$Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot \underset{\underset{N \cdot OH}{\|}}{N} \longrightarrow Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot \underset{\underset{NO}{|}}{NH}$$

Diese Auffassung ist von ORTON (Proceedings Chem. Soc. **71**. 153) angefochten worden; er fand bei Wiederholung der Versuche, dafs bei der Rk. HBr entsteht; ferner beobachtete er in dem nach HANTZSCH und POHL amorphen Nd. von Tribromphenylnitrosamin orangegelbe Kristalle von sogenanntem Dibromdiazophenol, $Br_2C_6H_2 \lessdot^{O}_{N_2}$; er hält deshalb das amorphe Prod. für ein sekundär gebildetes „Oxyazokondensationsprod.“ Dem gegenüber weist der Vf. jetzt nach, dafs dem von ihm für *Tribromphenylnitrosamin* angesehenen Prod. in der Tat diese Konstitution zukommt; es liefert mit β-Naphtol gekuppelt den scharlachroten Azofarbstoff $Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, welcher von dem aus Dibromdiazophenol und β-Naphtol entstehenden kirschroten Farbstoff verschieden ist. Tribromphenylnitrosamin löst sich in frisch gefälltem Zustande in W. merklich auf; diese bei 0° bereitete Lsg. hält sich bei niedriger Temperatur längere Zeit unverändert; erst wenn man die Lsg. erwärmt, so wird nach Zusatz von $AgNO_3$ sehr rasch AgBr und nach Zusatz von Naphtol sehr rasch die kirschrote Farbe des Dibromdiazophenolfarbstoffs er-

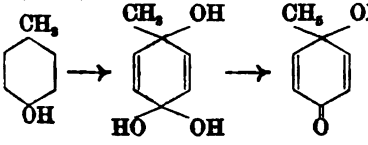
zeugt. Nach Ansicht des Vfs. verdankt das von ORTON erhaltene Dibromdiazophenol seine Entstehung dem durch zu hohe Reaktionstemperatur herbeigeführten Zerfall des Tribromphenylnitrosamins; arbeitet man, wie von HANTZSCH u. POHL angegeben, bei 0°, so erhält man einen von Dibromdiazophenol freien Nd. — Die Angabe von HANTZSCH und POHL, daſs Tribromphenylnitrosamin durch Säuren in Tribromdiazoniumsalze zurückverwandelt werden könne, ist nach dem Vf. nicht aufrecht zu erhalten; vielmehr wird beim Einleiten von HCl in die Chlf.-Lsg. des Nitrosamins das Salz des Dibromdiazophenols erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2069—75. 11/7. [15/6.].) PRAGER.

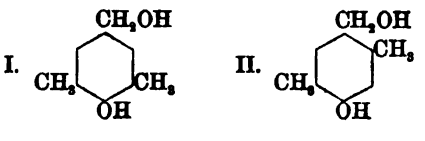
P. Freundler, *Über die Benzoylderivate des Hydrazobenzols.* Das *Monobenzoylhydrazobenzol*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N(COC_6H_5) \cdot C_6H_5$, erhält man leichter, als nach der Methode von BIEHRINGER und BUSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 139; C. **1903**. I. 507) und in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man die Benzoylierung in Pyridinlsg. vornimmt. Die Verb. existiert in zwei verschiedenen Modifikationen; sie kristallisiert aus A., Aceton oder Eg. in der von BIEHRINGER und BUSCH beschriebenen Form vom F. 138—139°, dagegen aus Chlf., PAe. oder Bzl. in prismatischen Tafeln vom F. 126°. Die letztere Modifikation geht durch Erhitzen auf 90°, langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Gewichtsverlust in die höher schm. über. — Erhitzt man 28 g des Monobenzoylderivats, gel. in 40 g Pyridin, mit 16 g Benzoylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man ohne eine Spur eines Benzidinderivates *Dibenzoylhydrazobenzol*, $C_6H_5 \cdot N(COC_6H_5) \cdot N(COC_6H_5) \cdot C_6H_5$, swl. Prismen aus A. oder Aceton, F. 161—162°. Das von BIEHRINGER und BUSCH bei dem Vers. zur Darst. des Dibenzoylhydrazobenzols neben Mono- und Dibenzoylbenzidin erhaltene Benzanilid vom F. 161° ist, wie Vf. fand, Dibenzoylhydrazobenzol. Benzanilid konnte Vf. dagegen unter den Reaktionsprodd. nicht auffinden. — *Monobenzoyl-o-hydrazotoluol*, dargestellt wie das Hydrazobenzolderivat, Prismen, F. 123,5—124°, l. in h. A.

Mischt man zuerst das Pyridin mit dem Benzoylchlorid (starke Wärmeentw.) und läſst das Gemisch sodann auf die zu benzoylierende Verb. einwirken, so erhält man die gleichen Resultate, als wenn man das Benzoylchlorid in die Pyridinlsg. der betreffenden Verb. einträgt. Die Benzoylchlorid-Pyridinmischung behält ihre Wirksamkeit lange Zeit, wenn sie peinlich vor Feuchtigkeit geschützt wird. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Existenz einer Molekularverb. des Pyridins und Benzoylchlorids, des *Pyridinchlorbenzoats*, $C_6H_5N(Cl) \cdot COC_6H_5$, eine Anschauung, die bereits von EINHORN und HOLLANDT vertreten, von WEDEKIND aber bekämpft worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1553—56. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. Brenans, *Über ein neues Dijodphenol.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1903**. I. 1339). Nachzutragen ist folgendes. *Dijodphenetol*, $C_2H_5O^1 \cdot C_6H_2J_2^{3,4}$, farbloses Öl, flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Dijodphenolbenzyläther*, $C_6H_5CH_2O^1 \cdot C_6H_2J_2^{3,4}$, farblose Fl., wl. in Ä., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Dijodphenylacetat*, $C_2H_3O_2^1 \cdot C_6H_2J_2^{3,4}$, farbloses, im Kältegemisch erstarrendes Öl, flüchtig mit Wasserdämpfen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 603—7. 20/6. Lab. von Prof. JUNGFLEISCH.) DÜSTERBEHN.

Eug. Bamberger, *Über das Verhalten paraalkylierter Phenole gegen Caro'sches Reagens.* Die paraalkylierten Phenole werden von Sulfomonopersäure zu Chinolen oxydiert, indem die Elemente des Hydroperoxyds angelagert werden:





Die Ausbeute an Chinolen ist jedoch äußerst gering. Es entstehen eine Reihe amorpher und öliger Nebenprodd., deren Natur nicht aufgeklärt worden ist. Unter den Oxydationsprodd. des *Mesitols* wurden neben *Mesitylchinol* in sehr geringer Menge *Dimethyl-p-oxymesitylalkohol* (I.) aufgefunden. Der Beweis für die Konst. dieser Verb. wurde durch ihre Synthese aus 1·3-Dimethylphenol (2) und Formaldehyd erbracht; auch spricht für die Konst. die Ähnlichkeit der Verb. mit dem Paradimethyl-p-oxybenzylalkohol von AUWERS (LIEBIGS Ann. **302**. 115) (s. Formel II.); beide Körper werden von konz. H_2SO_4 mit roter Farbe gelöst, durch $FeCl_3$ schwach grünblau gefärbt und sehr leicht zum entsprechenden Xylochinon oxydiert. Die Oxydation des *Pseudocumenols* mit CAROS Reagens lieferte neben dem *2,4,5-Trimethylchinol* das von AUWERS entdeckte *Dipseudocumenol*, $C_{18}H_{22}O_2$, Nadeln aus Eg, F. 172,5—173,5°, sll. in h. Eg., zwl. in k. Eg, ll. in h. Lg.

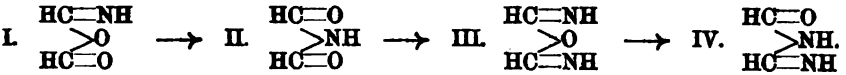
1,3-Dimethyl-2-oxy-5-benzylalkohol, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(OH)^2(CH_2\cdot OH)^5$, bildet Nadeln vom F. 104,5—105°, ziemlich leicht flüchtig mit auf 110—120° überhitztem Dampf; ll. in A., Ä., Aceton, h. Bzl., h. Chlf., h. W., wl. in Lg., PAe. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. schwach grünlich blau, beim Erwärmen schlägt die Farbe in Gelb um, und aus der Fl. entweicht mit den Wasserdämpfen *1,3-Dimethylchinon(2,5)*. — Zur Darst. von *1,3-Dimethylphenol(2)*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(OH)^2$, läßt man die aus 5 g vicinalem Xylidin, 5,2 g konz. Schwefelsäure +20 ccm W. mittels 2,9 g Natriumnitrit und 30 ccm W. hergestellte Diazolsg. in eine kochende Mischung von 200 ccm doppelt normaler Schwefelsäure +300 ccm W. unter Rückflußkühlung eintropfen und erhitzt bis zum Aufhören der N-Entw.

Gelegentlich der Unters. wurden ferner folgende neue Verbb. dargestellt. *2,6-Dimethyl-1-amino-4-methoxybenzol*, $(CH_3)_2^{2,6}C_6H_2(NH_2)^1(OCH_3)^4$·B. 12 g 2,6-Dimethyl-1-phenylhydroxylamin werden in eine durch CO_2 entlüftete und mit W. gekühlte Mischung von 290 ccm absol. Holzgeist und 5 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen; nach 12tägigem Stehen wird noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach annähernder Neutralisation der Schwefelsäure mittels NaOH durch Dest. vom Holzgeist befreit, mit einem Gemisch von 7 ccm W. + 7 ccm engl. Schwefelsäure versetzt, erschöpfend ausgeäthert (wodurch eine in Nadeln vom F. 139,5—140,5° kristallisierende Verb. entfernt wird), alkalisiert und wieder ausgeäthert; der Ä. enthält jetzt das 2,6-Dimethyl-1-amino-4-methoxybenzol. Dasselbe kristallisiert aus PAe. in Blättchen vom F. 42,5—43°, ll. in organischen Mitteln außer PAe., ll. in h. W., leicht flüchtig mit Dampf. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. zuerst bräunlich grün, bald darauf blauviolett; nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Flocken. In der Wärme entsteht 1,3-Dimethylchinon(2,5). Wird das 2,6-Dimethyl-1-amino-4-methoxybenzol in schwefelsaurer Lsg. diazotiert und die nahezu neutralisierte Diazoniumlsg. in kochendes W. eingetropft, so bildet sich *2,6-Dimethyl-1-oxy-4-methoxybenzol*, $(CH_3)_2^{2,6}C_6H_2(OH)^1(O\cdot CH_3)^4$, welches auch durch Ätherifizierung von m-Xylohydrochinon mit $CH_3\cdot OH$ und H_2SO_4 herstellbar ist. Es kristallisiert aus PAe. in Nadeln vom F. 77—77,5°; ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton, Lg., h. PAe.; ziemlich leicht flüchtig mit Dampf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2028—41. 11/7. [15/6.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

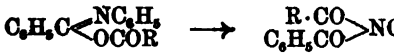
J. E. Abelous und **J. Aloy**, *Über den Einfluß einiger äußerer Bedingungen auf die Oxydation des Salicylaldehyds durch Organe und Organextrakte.* An Auszügen aus Pferde- und Kalbsleber konnten Vff. bezüglich des Verhaltens des JAQUETschen Oxydationsferments die folgenden Tatsachen feststellen: 1. Die Oxydation des Salicylaldehyds durch Organextrakte vollzieht sich im Vakuum mit größerer Geschwindigkeit als an der Luft. — 2. Starke Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes vermindert die Oxydationsgeschwindigkeit; reiner Sauerstoff ist also für das Oxydationsferment in ähnlicher Weise, wie für die lebenden Zellen (P.

BERT), ein Gift. — 3. Nitrate und Nitrite beeinträchtigen die Wirkung des Oxydationsferments; das Gleiche gilt für Reduktionsmittel wie Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1573—76. 1/7.) BURIAN.

Henry L. Wheeler und **Treat B. Johnson**, *Über die molekulare Umlagerung von Iminosäureanhydriden.* Aus Beobachtungen, die HOOGEWERFF und VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**. 93; C. **94**. II. 556) an Phtalisoimiden und BILLETER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1688) an Imidothiocarbaminsäureanhydriden gemacht haben, ist zu schliefsen, dafs Derivate des hypothetischen Mono- (I.) und Diimidoameisensäureanhydrids (III.) allgemein durch molekulare Umlagerung in Diacylamide (II.), bezw. Acylamidine (IV.) übergehen:

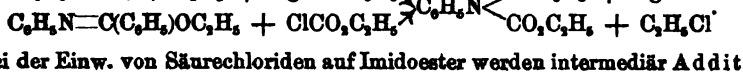


Da WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2193; C. **94**. II. 687) durch Einw. von Benzhydroximsäurechlorid auf Silberbenzoat zunächst Dibenzhydroximsäure, $C_6H_5C(OOCC_6H_5)=NOH$ erhalten hat, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in den Benzoylester der Benzhydroxamsäure, $C_6H_5C(OH)=NOCOC_6H_5$, umlagert, glaubten Vff. analog aus Anilidimidchloriden und Ag-Salzen entsprechend der Gleichung: $C_6H_5C(Cl)=NC_6H_5 + AgOCOCH_3 = AgCl + C_6H_5C(OCOCH_3)=NC_6H_5$ Imidosäureanhydride (Derivate vom Typus I.) erhalten zu können. Bei der Einw. von Benzanilidimidchlorid auf Silberacetat und Silber-p-brombenzoat wurden jedoch stabile Verbb. erhalten, die beide Acylgruppen am N enthalten. Zwischenprodd. konnten nicht gefafst werden. Die Umlagerung:

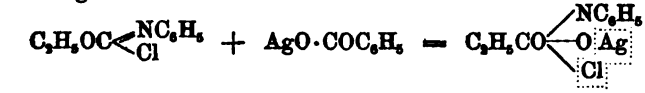


findet demnach schon in der Kälte statt. Aus Benzanilidimidchlorid und Silber-p-brombenzoat, sowie aus p-Brombenzanilidimidchlorid u. Silberbenzoat werden identische Prodd., das *o-Brombenzoylbenzanilid*, erhalten. Die intermediären Imidosäureanhydride müfsten verschieden sein.

Aus einem anderen Typus von Imidchloriden, dem Anilidochlorameisensäureäthylester, $C_6H_5N=C(Cl)OC_2H_5$, und Silberbenzoat wurde eine stabile Verb. erhalten, die ebenfalls kein Imidosäureanhydrid, sondern ein N-Diacylanilid, $C_6H_5N(COC_6H_5)(CO_2C_2H_5)$, (*Benzoylphenylurethan*) darstellt, trotzdem bei der Einw. von Alkali, entgegen der früher für N-Diacylanilide ermittelten Regel (vgl. WHEELER u. WALDEN, Amer. Chem. J. **19**. 129; C. **97**. I. 589) die C_6H_5CO-Gruppe, also die höhere Acylgruppe, abgespalten wird. Das Benzoylphenylurethan konnte auch aus Phenylbenzimidoäthylester und Chlorkohlensäureäthylester erhalten werden:

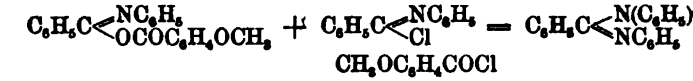


Bei der Einw. von Säurechloriden auf Imidoester werden intermediär Additionsprodd. gebildet (vgl. WHEELER und WALDEN, Amer. Chem. J. **19**. 129; C. **97**. I. 589). Dafs die Einw. der Ag-Salze auf die Imidchloride nicht analog entsprechend der Gleichung:



verläuft, dafs vielmehr tatsächlich Imidosäureanhydride als Zwischenprodd. entstehen, geht daraus hervor, dafs bei der Einw. von Silberanisat auf Benzanilidimidchlorid, das N-Diacylanilid (*Benzoylanisanilid*), Anissäureanhydrid u.

Benzoylbenzenyldiphenylamidin erhalten wurden. Die B. der letzteren Verb. läfst sich nur so erklären, dafs intermediär entstandenes Imidosäureanhydrid mit Benzanilidimidchlorid entsprechend der Gleichung:

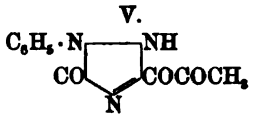


reagiert. Das entstandene Anisylchlorid wirkt auf Silberanisat unter B. von Anissäureanhydrid ein.

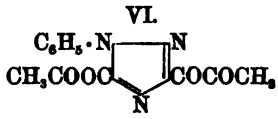
Aus den vorliegenden Resultaten erklärt sich ohne weiteres, warum Salze vom Typus $C_6H_5C(NH)OAg$ mit Säureanhydriden oder -chloriden Nitril und S. geben, während aus Salzen vom Typus $CH(NC_6H_5)OAg$ Diacylanilide entstehen. In beiden Fällen werden durch direkten Ersatz des Metalls zunächst Imidosäureanhydride gebildet, die sich im ersteren Falle bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, während sie sich im letzteren Falle in N-Derivate umlagern.

Die von TSCHUGAJEFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2470; C. **1902**. II. 440) aus Benzanilidimidchlorid und K-Äthylxanthogenat erhaltene Verb. ist stabil. Derselben kommt deshalb wahrscheinlich nicht die von TSCHUGAJEFF angenommene Formel $C_6H_5C(:NC_6H_5)\cdot S\cdot CS\cdot OC_2H_5$, sondern die Formel $C_6H_5CS\cdot N(C_6H_5)\cdot CSOC_2H_5$ zu. Von cyklischen Imidosäureanhydriden sind drei Klassen möglich: a) Verbb., die sich vom Imidoameisensäureanhydrid (I.) durch Ersatz des H der beiden CH-Gruppen durch ein bivalentes Radikal ableiten, b) Verbb., die durch Ersatz des H einer CH- und der benachbarten NH-Gruppe und c) Verbb., bei denen der H der NH-Gruppe und der entfernteren CH-Gruppe ersetzt ist. Zu den Verbb. vom Typus a) gehören die Phtalisoimide, die sich nach den Unterss. von HOOGEWERFF und VAN DORP (l. c.) wie die acyklischen Imidosäureanhydride verhalten. Verbb. vom Typus c) sind bisher nicht dargestellt worden, während eine Anzahl cyklischer Imidosäureanhydride der Klasse b) bekannt sind. Um zu ermitteln, ob auch solche Verbb. intramolekulare Umlagerung zeigen, haben Vff. das Acetylderivat des Phenylurazols untersucht. ACREE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 553; C. **1902**. I. 635) hat durch Einw. von Acetylchlorid auf Phenylurazolsilber eine ölige Verb. erhalten, die beim Kochen mit W. leicht Phenylurazol zurückbildet, und der er die Formel V. erteilt. Bei Wiederholung der Verss. erhielten Vff. eine bei 115° schmelzende Verb., die nach dem Schmelzen im h. Bade wieder fest wird u. erst bei ca. 162° von neuem schmilzt. Die Verb. F. 162° ist identisch mit dem von THIELE und SCHLEUSSNER (LIEBIGs Ann. **295**. 171; C. **97**. I. 702) erhaltenen Diacetylurazol, was sich aus der Identität der FF., den Analysenresultaten, und daraus ergibt, dafs beim Kochen mit W. eine Monoacetylverb., F. 170°, entsteht. Auch bei der labilen Verb. F. 115° stimmen die Analysenresultate auf ein Diacetylderivat. Da die Verb. F. 115° beim Kochen mit W. leicht beide Acetylgruppen abspaltet, das Isomere F. 162° dagegen nur eine, so ist erstere wahrscheinlich *1-Phenyl-3,5-diacetylurazol* (VI.), letztere dagegen *1-Phenyl-2,4-diacetylurazol* (VII.) In 2 befindet sich die Acetylgruppe in der stärkst basischen Stellung und wird deshalb schwerer abgespalten.

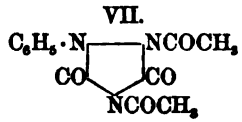
V.



VI.

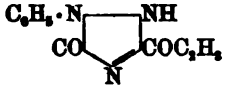
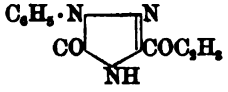
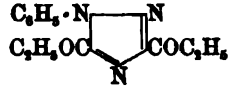


VII.



ACREE (l. c.) gibt an, durch Einw. von Äthyljodid auf Phenylurazolsilber ein alkaliunlösliches Äthoxyderivat erhalten zu haben, das mit einem von WHEELER und BARNES (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 368) dargestellten

alkalilöslichen Äthoxyphenylurazol isomer sein soll, u. dem ACREE die Formel VIII. erteilt, während der von WHEELER u. BARNES erhaltenen Verb. die Formel IX. zukommen soll. Nach den bisherigen Erfahrungen können diese beiden Formeln nicht zwei verschiedene Substanzen darstellen, sondern sind nur die tautomeren Formeln eines chemischen Individuums. Vff. haben auch diese Verss. ACREEs wiederholt und erhielten neben zurückgebildetem Phenylurazol eine den Angaben ACREEs entsprechende alkaliunl. Verb., die jedoch nicht bei ca. 141°, sondern bei 46—47° schmilzt. Diese Verb. ist kein Mono-, sondern ein Diäthylderivat, wodurch die Unlöslichkeit in Alkali sich befriedigend erklärt. Da beim Kochen mit HCl beide Äthylgruppen unter B. von Phenylurazol leicht abgespalten werden, kommt dieser Verb. die Formel X. zu. Es liegt demnach kein Grund vor, das

VIII.  IX.  X. 

Phenylurazol in anderer, als der gebräuchlichen Weise zu formulieren (vergl. dazu BUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1562; C. **1902**. I. 1230). Bei allen, beim Erhitzen beständigen Acylderivaten von Verbb., welche die Gruppe —CONH— oder —C(OH)=N— enthalten, ist das Acylradikal an den N gebunden.

Experimenteller Teil. *p-Brombenzanilidimidchlorid*, $BrC_6H_4C(Cl)=NC_6H_5$. B. durch Erhitzen von p-Brombenzanilid mit PCl_5 auf 150—160°. Lange Nadeln, F. ca. 78°, Kp_{12}. 205—207°. Wird durch W. äußerst leicht in das Anilid zurückverwandelt. Ll. in Bzl. und Lg. — *p-Brombenzoylbenzanilid*, $C_6H_5CON(C_6H_5)CO \cdot C_6H_4Br$. Lange Nadeln oder Prismen (aus A.), F. 150°, ll. in Bzl. u. h. A. Beim Erwärmen mit alkoh. Alkali wird p-Brombenzanilid, Benzanilid, Benzoesäure und p-Brombenzoesäure gebildet. — Auf Silberacetat wirkt Benzanilidimidchlorid nur langsam unter B. von *Acetbenzanilid*, F. 62—63° (vgl. WHEELER u. MAC FARLANE, Amer. Chem. J. **18**. 546; C. **96**. II. 352) ein. — *Benzoylphenylurethan*, $C_6H_5N(CO \cdot C_6H_5)CO_2C_2H_5$, farblose Prismen (aus A.), F. 67—68°. Wird durch alkoh. NaOH in Benzoesäure und Phenylurethan gespalten. — *Benzoylanisanilid*, $C_6H_5CO \cdot N(C_6H_5) \cdot COC_6H_4OCH_3$, wurde auch durch Einw. von Anisylchlorid auf Phenylimidobenzoesäureäthylester dargestellt. Sechsseitige Tafeln (aus A.), F. 162—163°, sll. in A. und Bzl. — *Benzoylbenzenyldiphenylamidin*, $C_6H_5C(:NC_6H_5)N \cdot C_6H_5 \cdot COC_6H_5$), entsteht beim Kochen eines Gemisches von Benzanilidimidchlorid und Silberanisat in Ä. (Das Diacylanilid wurde beim Stehen in der Kälte erhalten.) Konnte auch durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Amidin dargestellt werden. Rautenförmige Kristalle (aus A.), F. 171° (vgl. LANDER, J. Chem. Soc. London **83**. 591; C. **1902**. I. 1333). — *Anisanilidimidchlorid*, $CH_3OC_6H_4C(Cl)=NC_6H_5$, wurde in üblicher Weise dargestellt. Farblose Prismen (aus Lg.), F. 70°, Kp_{17}. 220—230° (unter starker Zers.). — *m-Nitrobenzoylbenzanilid*, $C_6H_5CONC_6H_5 \cdot COC_6H_4NO_2$, entsteht sehr leicht aus Benzanilidimidchlorid und Silber-m-nitrobenzoat in Ä. Farblose Prismen (aus A.), F. 139°. Gibt mit alkoh. NaOH Benzanilid. — *Labiles Diacetylphenylurazol*, $C_{12}H_{11}O_4N_3$ (VI.), farblose Prismen, F. (bei schnellem Erhitzen) 113—115°, sll. in Bzl. Wird beim Digerieren mit verd. A. in Phenylurazol umgewandelt. — *Stabiles Diacetylphenylurazol* (VII.), F. 162°. l. in A. — *1-Phenyl-3,5-diäthylurazol*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$ (X.). B. 11 g Phenylurazolsilber und 12 g Äthyljodid werden in Bzl. 48 Stunden lang stehen gelassen. Farblose Nadeln (aus Lg.), F. 46—47°, unl. in Alkali. Außer dem Diäthylderivat konnte nur Phenylurazol, aber kein Monoäthylderivat als Reaktionsprod. isoliert werden. (Amer. Chem. J. **30**. 24—39. Juli. [Febr.] New-Haven. Conn.) ALEXANDER.

E. Knoevenagel, *Zur Kenntnis der 1,5-Diketone*. RABE und ELZE (LIEBIGS

Ann. **323**. 83; C. **1902**. II. 784) gelangten auf Grund des verschiedenen Verhaltens ein und desselben Äthylidenbisacetessigesters gegen Reagenzien wie Hydrazinhydrat zu der Anschauung, daſs der ursprüngliche Ester (I.) durch innere Aldolkondensation leicht in das entsprechende Cyklohexanolon (II.) übergehe; die beiden Autoren kezeichnen deshalb einen groſsen Teil der vom Vf. und anderen Autoren früher als 1,5-Diketone angesprochenen Körper, die ähnliches Verhalten zeigen, als Cyklohexanolone, und trennen sie scharf von den eigentlichen 1,5-Diketonen. Vf. hält aber eine solch' scharfe Trennung vorläufig noch nicht für ratsam; der Schluſs,

I. $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$ $>CHCH_3$ $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$

II. $CH_3 \cdot (HO)C$ $CH \cdot CO_2C_2H_5$ H_2C $CH \cdot CH_2$ CO $CH \cdot CO_2C_2H_5$

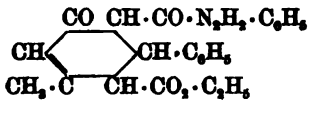
III. $CH_3 \cdot (COH)CH : C \cdot CO_2C_2H_5$ $>CH \cdot C_2H_5$ $CH_3 \cdot CO \cdot HC : C \cdot CO_2C_2H_5$

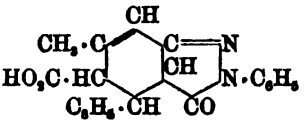
daſs diejenigen 1,5-Diketone, welche mit Hydrazinhydrat nur ein Monopyrazolon und mit Hydroxylamin nur ein Monoxim liefern, Cyklohexanolone sein müssen, erscheint dem Vf. wenig einleuchtend; Halbenole der Diketone könnten sich auch ebenso verhalten. — Für die B. von Dihydropyridinderivaten aus 1,5-Diketonen und NH_3 kann auch eine zweimalige Enolisierung Vorbedingung sein; man hat daher in den Fällen, wo die Pyridinbildung ausbleibt, nicht nötig, den in Frage kommenden Verbb. die Konstitution von 1,5-Diketonen abzusprechen und sie in die Reihe der Cyklohexanolone zu verweisen. Vf. berichtet über einige Fälle (vgl. die folgenden Abhandlungen) in denen die Dihydropyridinbildung ausbleibt, in denen aber aus anderen Gründen kaum eine Cyklohexanolonbildung als Ursache für dieses Ausbleiben angenommen werden kann. Der Standpunkt des Vfs. ist der, daſs die Annahme eines Überganges von Diketon zu einer Ketoenol- oder Enolverb. oder umgekehrt dem Verhalten der in Betracht kommenden Verbb. gegen gewisse Reagenzien völlig Rechnung trägt. — Aber selbst, wenn gewisse 1,5-Diketone Cyklohexanolone sein sollten, würde die Erscheinung, nach Ansicht des Vfs. in das Gebiet der Desmotropie gehören, dadurch wahrscheinlich gemacht, daſs 1,5-Diketone — auch solche, die nach RABE cyklische Struktur besitzen sollen — in substituierte Glutarsäuren überführbar sind. Der Vorgang, 1,5-Diketon ⟶ Cyklohexanolon muſs danach auch umgekehrt — Cyklohexanolon ⟶ 1,5-Diketon — verlaufen können. Dem Vf. erscheint es daher unerläſslich, in allen Fällen zuerst mit möglichster Genauigkeit die Existenzgebiete für die einzelnen Körperpaare festzulegen und ihre Umwandlungsbedingungen nicht nur auf chemischem Wege, sondern durch das Studium der physikalischen Eigenschaften zu erforschen, in Fällen endlich, wo die Existenzgebiete weit und getrennt genug sind, die beiden in Frage kommenden Konstitutionsformeln auf die beiden desmotropen Formen zu verteilen.

Im Zusammenhang damit berichtet Vf. über Verss., welche zeigen, daſs wie Dihydropyridine nach HANTZSCH in Cyklohexenone übergeführt werden können, diese unter bestimmten Bedingungen durch Einw. von NH_3 umgekehrt in Pyridinderivate überzugehen vermögen; danach dürfte aber die Ringöffnung unter dem Einfluſs von NH_3 viel eher noch bei Cyklohexanolonen zu erwarten sein; wenn also aus „1,5-Diketonen“ mit Hydrazin kein Bispyrazolon- und mit NH_3 kein Dihydropyridinderivat gebildet wird, so ist das nach Ansicht des Vfs. ebensogut mit der Annahme sehr beständiger, nicht ringförmiger Ketoenolmischformen erklärt. Den *Benzylidenbisacetessigester* faſst Vf. beispielsweise als ein solches Ketoenol von obenstehender Formel III. auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2118—23. 11/7. [18/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

E. Knoevenagel, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzylidenbisacetessigester* (nach Verss. von **Fr. Heeren**). Durch Einw. äquivalenter Mengen

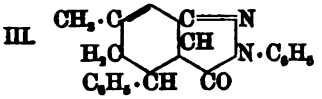
der in der Überschrift genannten Verbb. bei 105—110° entsteht das *Phenylhydrazon des Benzylidenbisacetessigesters*, $C_{35}H_{30}O_5N_2$; Nadeln aus A. vom F. 193°; ll. in A., Bzl. und Chlf., unl. in Ä., Lg. u. CS_2; liefert beim gelinden Erwärmen mit alkoh. oder wss. HCl Phenylhydrazin und das ursprüngliche 1,5-Diketon; durch starke alkoh. HCl wurde in einem Falle *1-Methyl-3-phenyl-2,4-dicarboxäthylcyklohexenon* (F. 86°) erhalten; ein Phenylmethylpyrazolon konnte aus dem Hydrazon nicht erhalten werden. — Durch Einw. von Phenylhydrazin auf 1-Methyl-3-phenyl-2,4-dicarboxäthylcyklohexenon-(5) bei 110° wurde eine Verb. $C_{22}H_{24}O_4N_2$ (I.) erhalten; rotgelbe Kristalle aus A. vom F. 171°; ll. in h. Chlf., Bzl. und A., swl. in Ä. u. CS_2, unl. in Lg., W., Laugen und SS. [der Körper ist vielleicht identisch mit dem von RABE und ELZE beschriebenen Hydrazon, F. 168—171° (LIEBIG's Ann. **323**. 103; C. **1902**. II. 784)] durch Verseifung mit KOH (1 : 1) in der Siedehitze geht er in ein Säuregemisch über, welches der Hauptmenge nach aus der S. $C_{21}H_{18}O_3N_2$ (II.),

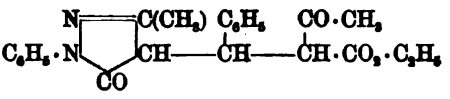
I. 

II. 

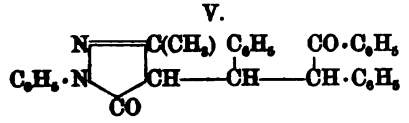
in untergeordneter Menge aus dem um 1 Mol. H_2O reicheren Körper $C_{21}H_{20}O_4N_2$ besteht; weiße Kristalle aus A. vom F. 180°; ll. in h. A. und Eg., wl. in Ä., Lg., Bzl. u. Chlf.; durch Erwärmen auf 185—210° geht das Gemenge unter CO_2-Spaltung in die Verb. $C_{20}H_{18}ON_2$ (III.) über; Kristalle aus A. vom F. 217—218°; ll. in h. Eg., l. in A., wl. in Bzl.; ferner l. in konz. HCl., unl. in KOH.

Die Kondensation von Phenylmethylbenzylidenpyrazolon mit Acetessigester sowohl durch Natriumalkoholat, wie auch durch Diäthylamin führt zu der *Verb.* $C_{23}H_{24}O_4N_2$ (IV.); Kristalle aus A. vom F. 160°; ll. in w. Chlf., l. in

III. 

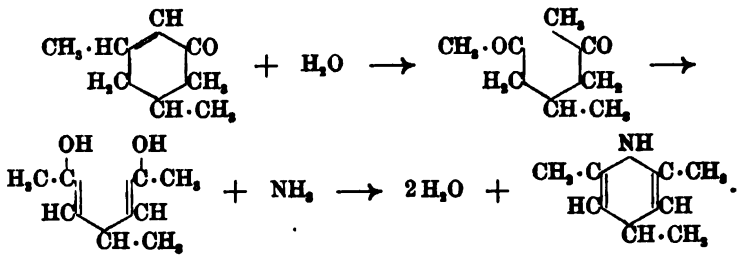
IV. 

A. u. Eg., unl. in Ä., Bzl. u. Alkali, l. in konz. HCl u. konz. H_2SO_4, in letzterer mit gelber Farbe; zerfällt beim Erhitzen über den F. glatt in die Ausgangsprodd. Der Körper entsteht auch durch Kondensation von Phenylmethylpyrazolon mit Benzalacetessigester. Die Überführung durch Wasserabspaltung in das oben beschriebene Cyklohexenonderivat gelang nicht. — Kondensiert man Phenylmethylbenzylidenpyrazolon mit Desoxybenzoin unter dem Einfluß von Na Alkoholat oder Diäthylamin, so erhält man die Verbindung $C_{31}H_{26}O_3N_2$ (V.); Kristalle aus A. vom F. 201°; verwandelt sich beim Stehen mit W. oder beim Liegen an der Luft in die wasserreichere *Verb.* $C_{31}H_{28}O_3N_2$; F. 195°; l. in A., wl. in Chlf., unl. in W., Lg., Bzl. und HCl (die Löslichkeit der vorigen Verb. ist annähernd die gleiche); zerfällt durch Erhitzen in die Komponenten; KOH zers. unter Auftreten von Aldehydgeruch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2124—29. 11/6. [18/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSB.

V. 

E. Knoevenagel u. **A. Erler**, *Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Cyklohexenone.* Als 5 g Dimethylcyklohexenon mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Ammoniums 6—8 Stdn. auf 130—140° erhitzt wurden, bildeten sich 0,5 g einer als Chlorhydrat isolierten Base, die konstant bei 167—171°, wie *Collidin*

dest. und deren Goldchlorid- und Hg-Doppelsalze übereinstimmend mit den entsprechenden Salzen des Collidins bei 110°, bezw. 155° schm. Danach haben sich folgende Rkk. abgespielt:



Analog verliefen Verss. mit Carvon; die erhaltene Base ist jedoch noch zu untersuchen. Der Vorgang der Überführung der Cyklohexenone in Dihydropyridin ist als Umkehrung der durch HANTZSCH bekannt gewordenen Rk. der B. geringer Mengen Cyklohexenone bei der Einw. von HCl auf Dihydropyridine aufzufassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2129—30. 11/7. [18/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSB.

E. Knoevenagel und **A. Erler**, *Kondensationsreaktionen des Benzoylacetons mit Benzaldehyd durch organische Basen.* Die Kondensation zwischen Benzaldehyd u. Benzoylaceton erfolgt sowohl im Verhältnis von 1 : 2 Mol., als auch im Verhältnis von 1 : 1 Mol. Das aus 2 Mol. Benzoylaceton und 1 Mol. frisch destillierten Benzaldehyd entstehende *Benzylidenbisbenzoylaceton*, $C_{27}H_{24}O_4$ (I.), wurde in zwei iso-

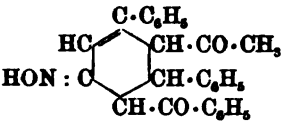
meren Formen gewonnen. Die α-Verb. scheidet sich beim Zusatz von Piperidin zu einer absolut alkoh., die Komponenten im angegebenen molekularen Verhältnisse enthaltenden Lsg. aus; weiße Kristalle aus A. vom F. 195°; ll. in k. Chlf., Bzl. und Eg., wl. in h. A., unl. in Lg. und k. A.; gibt mit $FeCl_3$ keine Rk. Die β-Verb., deren Bildungsbedingungen mit Sicherheit noch nicht ermittelt sind, ist die labile Form des α-Körpers; F. 121°; leichter l. als die α-Verb.; gibt in alkoh. Lsg. mit wenig $FeCl_3$ sofort eine dunkelrote Färbung.

Die α-Verb. zeigt folgende Rkk.: Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht eine als *Diphenyl-1,3-acetyl-2-benzoyl-4-oximido-5-cyklohexen*, $C_{27}H_{25}O_3N$ (II.), aufzufassende Verb.; F. 199°. — Durch Einleiten von trockenem HCl in die eisgekühlte, absol. alkoh. Lsg. der α-Verb. bildet sich *Diphenyl-1,3-acetyl-2-benzoyl-4-cyklohexenon*, $C_{27}H_{22}O_3$; stark lichtbrechende, gelbe Nadeln aus A. vom F. 183°; ll. in k. Chlf., Bzl. u. Eg., wl. in k. A., unl. in Lg. — Durch Kochen der α-Verb. mit wss. KOH erhält man *Diphenyl-1,3-cyklohexenon-5*, $C_{18}H_{16}O$ (III.); weiße Nadeln aus Lg. vom F. 82—83°; ll., bezw. sll. (vgl. LIEBIGS Ann. **281**. 59). — Phenylhydrazon, $C_{24}H_{22}N_2$, dunkelgelbe Nadeln aus A. vom F. 181°.

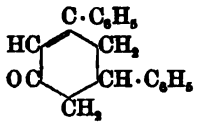
Benzoylaceton und Benzaldehyd im molekularen Verhältnis 1 : 1 kondensieren sich bei allmählichem Zusatz von Piperidin in der Wärme unter B. von *Benzylidenbenzoylaceton*, $C_{17}H_{14}O_2$; stark lichtbrechende Kristalle aus Lg. vom F. 98—99°; sll. in Chlf., Bzl. und Eg., wl. in k. A. und w. Lg.; bei zu raschem Zusatz des Piperidins treten neben Benzylidenbisbenzoylaceton ölige Prodd auf. — *Acetessigesterbenzalbenzoylaceton*, $C_{22}H_{24}O_5$ (IV.), ist das Kondensationsprod. gleicher Moleküle Benzalbenzoylaceton u. Acetessigester unter dem Einfluß von Piperidin; Kristalle aus A. vom F. 183° [der F. des Rohprod. lag etwas höher (184°, bezw. 195°)] ll. in Bzl.,

Chlf. u. Eg., l. in k. A., wl. in w. Lg.; liefert durch Einleiten von trocknem HCl in seine absol. alkoh. Suspension *Diphenyl-1,3-acetyl-2-carbäthoxyl-4-cyklohexenon-5*,

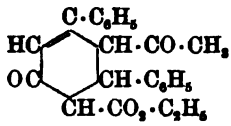
II.



III.



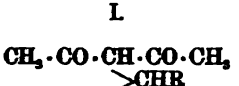
V.



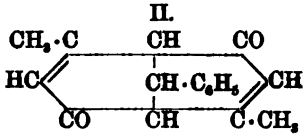
$C_{23}H_{22}O_4$ (V.); Kristalle aus A. vom F. 164°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2131—36. 11/7. [18/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

E. Knoevenagel, *Über Kondensationsprodukte von Acetylaceton mit Aldehyden.* (Nach Verss. von **K. Bialon, W. Ruschhaupt, G. Schneider, Fr. Croner** und **W. Sänger**.) Im Jahre 1894 berichtete Vf. gemeinschaftlich mit WERNER über den ersten aus Alkylidenbisacetylacetonen der allgemeinen Formel I. entstehenden m-Doppelringkörper (LIEBIGs Ann. **281**. 25), dessen Konstitution entsprechend einer

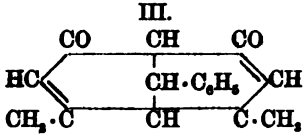
I.



II.

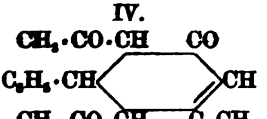


III.

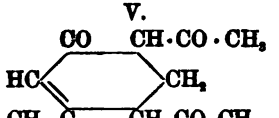


der beiden Formeln (II. und III.) angenommen, und der als *Dimethylphenyl-m-biscyklohexenon* bezeichnet wurde. Diese Alkylidenbisacetylacetone, die wegen ihrer Fähigkeit, die Cyklohexenonringschliefsung zweimal einzugehen, das besondere Interesse des Vfs. erweckten, bildeten den Ausgangspunkt der folgenden umfangreichen Unters. Gemeinschaftlich mit **Bialon** wurde zunächst durch Einw. von trockener HCl auf die Chlf.-Lsg. des *Benzylidenbisacetylacetons* das *Methyl-1-phenyl-3-diacetyl-2,4-cyklohexenon-5* (IV.) erhalten, welches durch Kochen mit verd. Alkalien den oben bezeichneten Doppelringkörper (II. oder III.) bildet. Der Charakter dieses als Diketon wurde durch Darst. eines Dioxims bestätigt; hingegen konnte mit Phenylhydrazin nur ein Monophenylhydrazon erhalten werden. Weitere Verss., durch Reduktion über die Konstitution der Verb. Näheres zu erfahren, schlugen fehl, weshalb Vf. zunächst m-Biscyklohexenone der Acetaldehyd- und Formaldehydreihe darstellen liefs. Durch Kochen des *Äthylidenbisacetylacetons* mit verd. HCl wurden auch zunächst zwei krist. Körper erhalten, deren grofse Beständigkeit auf das Vorliegen zweier isomerer m-Biscyklohexenone schliefsen liefs, die vielleicht den beiden oben gegebenen Formeln (II. und III.) entsprechen. Beide Verbb. gehen durch Behandlung mit verd. KOH in *Dimethyl-1,3-cyklohexenon-5* über; die Darst. von Oximen und Phenylhydrazonen, sowie die Überführung in leicht faſsliche Reduktionsprodd. gelang hier ebensowenig, wie in der Benzaldehydreihe. — Noch weniger erfolgreich waren die Verss. mit den m-Brückenringkörpern aus den Kondensationsprodd. von Acetylaceton mit Formaldehyd. Das *Methylenbisacetylaceton* konnte durch einmalige Wasserabspaltung in *Methyl-1-diacetyl-2,4-cyklo-*

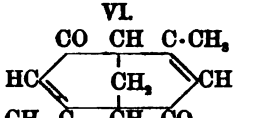
IV.



V.



VI.

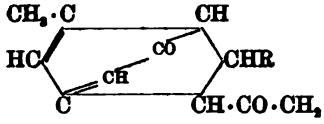


hexenon-5 (V.) verwandelt werden, welches durch nochmalige Wasserabspaltung in den zugehörigen Doppelringkörper (*Dimethyl-m-biscyklohexenon*) (VI.) übergeht;

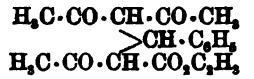
derselbe entsteht aber auch direkt aus Methylenbisacetylaceton durch Einw. von konz. H_2SO_4; Isomere wurden hier nicht beobachtet. Das Methyldiacetylcyklohexenon (V.) liefs sich glatt in ein Prod. der aromatischen Reihe, *Diacetyl-m-kresol*, überführen, wenn man es in salzsaurer Chlf.-Lsg. an der Luft stehen liefs.

Es ist zu erwähnen, dafs Vf. auch die Möglichkeit einer p-Brückenbindung bei seinen Doppelringkörpern (VII.) in Betracht gezogen hat; um diese Möglichkeit experimentell zu beleuchten, wurde mit **Ruschhaupt** das *Acetessigesterbenzalacetylaceton* (VIII.) dargestellt und auf dieses die bisher erprobten Methoden der H_2O-Abspaltung angewandt, wobei nur eine p-, aber keine m-Brückenringbildung bei zweimaliger H_2O-Abspaltung stattfinden konnte. Die H_2O-Abspaltung ist indes nicht geglückt. Bei dieser Gelegenheit wurde noch ein isomeres Acetessigesterbenzalacetylaceton gewonnen.

VII.



VIII.

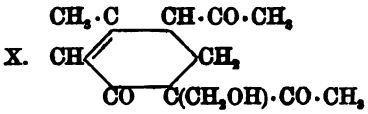


IX.

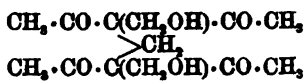
Bei Unters. der Kondensationsprodd. von Formaldehyd mit Acetylaceton zeigte es sich, dafs beide noch in mehreren Verhältnissen, als den oben besprochenen, zusammentreten können. So können sich 2 Mol. Acetylaceton und 2 Mol. Formaldehyd unter einmaligem H_2O-Austritt zu einem Körper vereinigen, der wahrscheinlich nach Formel IX. konstituiert ist. Diese Verb., *Methylolmethylenbisacetylaceton*, geht beim Erhitzen mit HCl in *Methyl-1-diacetyl-2,4-methylol-4-cyklohexenon-5* (X.) über. Beide Verbb. geben mit salzsaurem Hydroxylamin unter Abspaltung von Formaldehyd u. 4, bezw. 3 Mol. H_2O ein u. dasselbe Dioxim oder Bisisoxazol.

Aufser dem Methylolmethylenbisacetylaceton lieferte die Kondensation von Formaldehyd mit Acetylaceton noch ein *Dimethylolmethylenbisacetylaceton* (XI.) und

X.

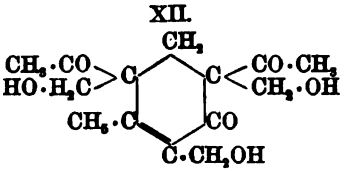


XI.

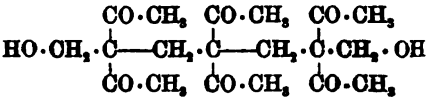


in geringer Menge einen Trimethylolkörper von der wahrscheinlichen Formel XII.; endlich wurde noch ein Körper erhalten, den Vf. unter Vorbehalt als Dimethylolditmethylentrisacetylaceton der Formel (XIII.) auffafst. Die letztgenannten Körper der Dimethylol- und Trimethylolreihe entstanden stets nebeneinander, wenn Acetylaceton mit einem gröfseren Überschufs von Formaldehyd durch Diäthylamin kondensiert wurde; beim Auskochen des erhaltenen Rohprod. mit Ä. ging Dimethylolmethylenbisacetylaceton in Lsg., aus dem Rückstand wurde durch Kochen mit Bzl. das *Methyl-1-diacetyl-2,4-trimethylol-2,4,6-cyklohexenon-5* (XII.) herausgelöst, und im Rückstand blieb das Dimethyloldimethylentrisacetylaceton.

XII.



XIII.



Kondensation von Acetylaceton mit Benzaldehyd (mit **K. Bialon**). Die Einw. von HCl auf die absolut alkoh. Lsg. des Benzylidenbisacetylacetons (mit **R. Werner** zuerst unters.) liefert unter zweimaligem H_2O-Austritt, aber in

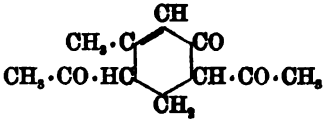
mäfsiger Ausbeute, *Dimethylphenyl-m-biscyklohexenon* (II. oder III.); arbeitet man in Chlf.-Suspension, so entsteht, wie **Bialon** fand, unter nur einmaliger H_2O-Abspaltung *Methyl-1-phenyl-3-diacetyl-2,4-cyklohexenon-5* (IV.); schwach gelbliche Tafeln aus Lg. vom F. 68°; all. in A., Ä. und Chlf., ll. in Bzl. und Eg., wl. in k. Lg. L. in kons. H_2SO_4 und KOH; zers. sich beim Erhitzen auf 120°; liefert beim Erhitzen mit 5%ig. alkoh. KOH in geringer Menge *Methylphenylcyklohexenon* (Kp_{25}. 190—195°; vgl. weiter unten). — Leitet man in das gekühlte Gemisch von Benzylidenbisacetylaceton mit Chlf. HCl und gießt nach Beendigung der Rk. in kons. H_2SO_4, so wird im Verlauf von 1—2 Wochen ein weiteres Mol. H_2O unter B. des Biscyklohexenons abgespalten. — Mit Hydroxylamin bildet das Methylphenyldiacetylcyklohexenon a. in neutraler Lsg. in der Siedehitze des A. unter Austritt von 3 Mol. H_2O ein Dioxim (wahrscheinlich des Dimethylphenyl-m-biscyklohexenons), $C_{17}H_{18}O_2N_2$; weiße Prismen vom F. 103—105°; b. in Ggw. von Soda eine mit letzterem isomere *Verbindung*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$; F. 190—193°; die Frage, ob Stereoisomerie vorliegt, ist noch unentschieden. — Mit Ammoniak unter Eiskühlung liefert das Methylphenyldiacetylcyklohexenon eine leicht zers. *Verbindung*, $C_{17}H_{19}O_2N$; F. 125° unter Zers.; zers. sich beim Erwärmen mit W. oder A. unter Auftreten eines süßlichen, anisähnlichen Geruches und B. weißer Nadeln vom F. 180°. — Die Einw. von Alkalien auf das Methylphenyldiacetylcyklohexenon (am besten wss. KOH 1 : 100) liefert außer dem bereits erwähnten Methylphenylcyklohexenon noch das *Dimethylphenyl-m-biscyklohexenon*, $C_{17}H_{16}O_2$; Blättchen aus A. vom F. 151°; Kp. 355°. Liefert durch längeres Kochen mit Hydroxylamin in sodaalkal. Lsg. ein Dioxim, F. 193°, welches mit der einen aus Methylphenyldiacetylcyklohexenon dargestellten Verb. identisch ist; mit Phenylhydrazin liefert es in eisessigsaurer Lsg. ein Monophenylhydrazon, $C_{23}H_{22}ON_2$; dunkelrotgelbe Kristalle aus A. vom F. 199°.

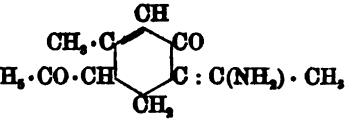
Kondensation von Acetylaceton mit Acetaldehyd. (Mit **K. Bialon** und **W. Ruschhaupt.**) 1 Mol. Acetaldehyd wurde mit 2 Mol. Acetylaceton unter Eiskühlung mittels kleiner Mengen Piperidin kondensiert; es entstand *Äthylidenbisacetylaceton*, $C_{12}H_{18}O_4$; durchsichtige Prismen aus verd. A. vom F. 108°; all. in A., Chlf. und Eg., l. in 20 Tln. k. W., swl. in Ä. und Lg.; liefert durch Kochen mit 30%iger NaOH *Dimethyl-1,3-cyklohexenon*. Die Einw. von HCl verläuft je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Beim Kochen mit wässeriger Salzsäure entstehen zwei isomere *Trimethyl-m-biscyklohexenone*, $C_{12}H_{14}O_2$: die in Ä. unl. Verb. bildet perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A. vom F. 136°; Kp_{754}. 320°; Kp_{15}. 210°; all. in Chlf. und Eg., ll. in w. A., swl. in h. Lg.; das in Ä. l. Isomere schm. bei 64°; Kp_{15}. 155°; Kp_{754}. 280°; all. in Chlf. und Eg., ll. in A. und Äther; unl. in Alkalien und verd. SS., dagegen l. in konz. SS. (Es ist noch unentschieden, welcher Art die Isomerie ist.) Trockene Salzsäure dagegen führt das Äthylidenbisacetylaceton in Chlf.-Lsg. nur in das Trimethylbiscyklohexenon vom F. 64° über. — Durch Dest. des Äthylidenbisacetylacetons im Vakuum von 10 mm konnte als festes Prod. nur das in geringer Menge auftretende Trimethyl-m-biscyklohexenon vom F. 64° erhalten werden.

Anlagerung von Acetylaceton an Benzalacetessigester. Gleichmolekulare Mengen beider Verbb. wurden mittels Diäthylamin vereinigt. Das schwer zu reinigende Rohprod. lieferte schließlich den *Acetylacetenbenzalacetessigester*, $C_{19}H_{22}O_5$; Nadeln vom F. 123°; die Verb., welche mit dem von KNOEVENAGEL und WERNER (LIEBIGS Ann. **281**. 86) aus Benzalacetylaceton und Acetessigester erhaltenen, als *Acetessigesterbenzalacetylaceton* bezeichneten Prod. (F. 156°) hätte identisch sein müssen, ist mit diesem isomer; die Löslichkeit beider Verbb. ist nahezu die gleiche. Die weiteren Verss., welche über die Möglichkeit einer p-Brückenbindung Aufschluß geben sollten (vgl. den allgemeinen Teil), wurden mit dem leichter zugänglichen Acetessigesterbenzalacetylaceton vorgenommen; beim Kochen

mit verd. H_2SO_4 entsteht daraus in befriedigender Ausbeute *Methyl-1-phenyl-3-cyklohexenon-5* (F. 185—190°); bei der Einw. von trockener HCl liefern beide Isomere, neben dem Cyklohexenon, ein zähflüssiges Öl vom Kp_{16}. 225—226°, welches jedoch nicht einheitlich zu sein schien; die weitere Unters. führte zu keinem Resultat.

Kondensation von 2 Mol. Acetylaceton mit 1 Mol. Formaldehyd. (Mit **G. Schneider** und **W. Sänger**.) a. Mittels Piperidin: Dabei entsteht neben geringen Mengen des festen bei 85° schm. *Methylenbisacetylacetons*, $C_{11}H_{16}O_4$, in der Hauptsache ein zähfl. Prod., welches Vf. für ein dienolisiertes Methylenbisacetylaceton hält. b. Mittels Diäthylamin: Es entsteht in guter Ausbeute *Methylenbisacetylaceton*, $C_{11}H_{16}O_4$; Kristalle aus Ä. vom F. 87—88°; gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. sofort eine tiefdunkelviolette Färbung, was auf eine wenigstens in alkoh. Lsg. vor sich gegangene Enolisierung schließen läßt. Die Darst. der Verb. in größerer Menge wurde durch Anwendung von fein gepulvertem p-Formaldehyd bei 60—70° mit Diäthylamin als Kondensationsmittel vorgenommen; wird durch NH_3 je nach den Bedingungen entweder gar nicht angegriffen oder in ölige, nicht erstarrende Verbb. übergeführt. Das fl. Methylenbisacetylaceton liefert, wie schon Scholtz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2295; C. **97**. II. 1022) nachgewiesen hat, mit NH_3 ein Diacetyldihydrolutidin (F. 198°). Um zu versuchen, ob auch die Schließung eines zweiten N-haltigen Ringes aus dem fl. Methylenbisacetylaceton direkt möglich sei wurde diese Verb. mit festem Ammoniumcarbonat 5—8 Stdn. auf 130—150° erhitzt; es wurde nach dem Destillieren in geringer Menge eine nach Pyridin und Acetamid riechende starke *Base* erhalten, die bei 47° schm. und gegen 120° destilliert; die Analysenzahlen deuten auf die Zus. $C_9H_{13}O_2N_2$; Platindoppelsalz, $C_9H_{13}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6$, prismatische Kristalle; Goldchloriddoppelsalz, zerfließliche Kristalle. Die Unters. der Base hat noch keine greifbaren Resultate ergeben. Die Einwirkung von trockener HCl auf festes und flüssiges Methylenbisacetylaceton führte zu der gleichen *Verbindung* $C_{11}H_{14}O_3$, welche ihrem Verhalten gegen $FeCl_3$ zufolge als eine Enolform des *Methyl-1-diacetyl-2,4-cyklohexenons-5* (XIV.) aufzufassen wäre; gelbe Nadeln aus Lg. und verd. A. vom F. 75°; wl. in k. W. und Lg., sonst ll.,

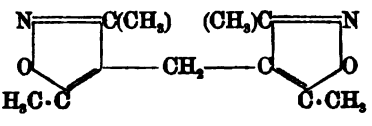
XIV. 

XV. 

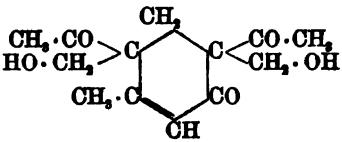
bezw. sll.; gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine tiefdunkelrote Färbung; geht durch Behandeln mit NH_3 unter Eiskühlung in eine nicht der Dihydropyridinreihe angehörende *Verbindung*, $C_{11}H_{15}O_2N$, über, welche vielleicht nach Formel XV. konstituiert ist; gelbe Kristalle aus Bzl. vom F. 136°; ll. in h. Chlf., Bzl. und k. A., l. in h. W., wl. in h. Ä.; reagiert in wss. Lsg. alkalisch; Platinchloriddoppelsalz: F. 225—230°. — Die zweimalige Wasserabspaltung aus dem *Methylenbisacetylaceton* behufs Überführung in den Doppelringkörper gelang hier nur durch kurze Einw. von konz. H_2SO_4 in der Kälte; das alkoholfreie fl. Methylenbisacetylaceton liefert dabei das *Dimethyl-m-biscyklohexenon*, $C_{11}H_{12}N_2$ (VI.), gelbe, trikline Blättchen aus A. vom F. 125—127°; ll. in k. Aceton, Chlf., A., l. in Ä. und W., wl. in Lg.; als Nebenprod. entsteht bei dieser Rk., wenn die Dauer der H_2SO_4-Einw. zu kurz war, *4,6-Diacetyl-1,3-kresol*, $C_{11}H_{12}O_3$; entsteht auch bei mehrtägiger Einw. von 20%iger HCl auf das alkoholfreie fl. Methylbisacetylaceton in offenen Gefäßen. Die Oxydation findet dabei durch den Luft-O statt. Lange Nadeln aus verd. A. vom F. 106°; ll. in h. A., Bzl. und k. Ä., wl. in k. W. und Lg.; geht durch Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure in m-Kresol über; liefert mit Hydroxylamin in alkal.-wss.-alkoh. Lsg. ein *Dioxim*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$; schwach rötliche Nadeln vom F. 191°; swl. in Lg. und W., sonst ll., bezw. sll.

Die Kondensation von Formaldehyd und Acetylaceton zu gleichen Molekülen (mit **G. Schneider**) unter Verwendung von alkoholischem Diäthylamin liefert nicht das erwartete Methylenacetylaceton, sondern *Methylolmethylenbisacetylaceton*, $C_{12}H_{18}O_5$ (IX.); Kristalle aus verd. A. vom F. 91°; ll. in k. Methylalkohol, A., Ä., l. in h. W., wl. in CS_2 und Lg.; wird durch Alkalien schon in der Kälte zers.; durch NH_3 in der Kälte in Diacetyldihydrolutidin, durch Ammoniumcarbonat bei 130—150° in die oben beschriebene Base (F. 47°) übergeführt. Ist im Gegensatz zum Methylenbisacetylaceton gegen HCl sehr empfindlich; konz. HCl ohne Verdünnungsmittel zerstört es nach kurzer Zeit, auch verd. HCl wirkt allmählich zers.; durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die Chlf.-Lsg. entsteht schliefslich eine *Verbindung* $C_{12}H_{16}O_4$, der wahrscheinlich die Konstitution eines *Methyl-1-diacetyl-2,4-methylol-4-cyklohexenons-5* (X.) zukommt; weifse Kristalle aus verd. A. vom F. 69°; zl. in W., sonst ll., bezw. sll.; l. in konz. SS. unter rascher Zers.; wird durch Alkalien u. NH_3 leicht zers.; liefert durch Behandeln mit Hydroxylamin, bezw. dessen Chlorhydrat in alkal.-wss.-alkoh. Lsg. oder salzsaurer Lsg. die *Verbindung* $C_{11}H_{14}O_2N_2$, wahrscheinlich *Methylenbisdimethyl-3,5-isoxazol* (XVI.) entsteht ferner aus Methyldiacetylmethylolcyklohexenon und salzsaurem Hydroxylamin in salzsaurer Lsg.; weifse Nadeln aus verd. A. vom F. 141—142°; wl. in Ä., Lg. und W., sonst ll.; ist gegen konz. HCl bei 200° beständig.

XVI.



XVII.



Einwirkung von Formaldehyd in grofsem Überschufs auf Acetylaceton (mit **Fr. Croner**). Von den in gröfserer Zahl angeführten Versuchen mit wechselnden Mengen der beiden Komponenten, verschiedenen Kondensationsmitteln und Variierung der Temperaturverhältnisse ist zu erwähnen, dafs die Kondensation von 1 Mol. Acetylaceton mit 2—3 Mol. Formaldehyd vorwiegend einen (schon von **Schneider** erhaltenen) Körper vom F. 167° liefert, während die Kondensation von 1 Mol. Acetylaceton mit 6 Mol. Formaldehyd Gemenge der im folgenden beschriebenen Körper liefert. Als Kondensationsmittel erwies sich in allen Fällen Diäthylamin als am geeignetsten; das auf diese Weise erhaltene Rohprod., welches grofse, weifse Kristalle bildet, wird zunächst mehrere Male mit Ä. ausgekocht; dadurch wird eine in Ä. l. *Verbindung*, $C_{18}H_{20}O_6 + 2H_2O$, erhalten, welche wahrscheinlich ein *Dimethylolmethylenbisacetylaceton* (XI.) ist; Würfel aus verd. A. vom F. 95°; wl. in k. A. und Lg., swl. in W., sonst ll.; geht im Vakuumexsikkator in ein weifses, wasserfreies Pulver vom F. 129° über, das nach dem Umkristallisieren aus A. wieder die Verb. vom F. 95° liefert; Dioxim, $C_{13}H_{17}O_4N_3$, Kristalle aus verd. A. vom F. 252°. Gasförmige HCl führt das wasserfreie Methylolmethylenbisacetylaceton in Chlf.-Lsg. in ein *Dimethylol-2,4-diacetyl-2,4-methyl-1-cyklohexenon-5*, $C_{13}H_{18}O_5$ (XVII.), über; Prismen aus Lg. oder Bzl. vom F. 145°; wl. in k. Lg., sonst ll.; ziemlich beständiger Körper; bleibt beim Erhitzen auf 250° noch unverändert; Erhitzen mit 4%iger KOH verändert ihn ebenfalls nicht; dagegen wird er durch 10%ige Lauge oder konz. SS. schon in der Kälte zerstört; die Rückverwandlung in die Verb. vom F. 95° gelang nicht. — Dioxim, $C_{13}H_{20}O_5N_2$, Kristalle aus A. vom F. 268°.

Kocht man das oben erwähnte (durch Kondensation von 1 Mol. Acetylaceton mit 6 Mol. Formaldehyd erhaltene) Rohprod. nach Entfernung des Dimethylolkörpers mit Bzl. mehrere Male aus, so wird eine *Verbindung* $C_{14}H_{20}O_6$ gewonnen, die aller Wahrscheinlichkeit nach *Trimethylol-2,4,6-diacetyl-2,4-methyl-1-cyklohexenon-5* (XII.) ist; Nadeln vom F. 122° unter Zers.; nach dem Umkristallisieren aus A. F. unscharf

bei 110° infolge Aufnahme von Kristallw.; ll. in Eg. u. Chlf., l. in Bzl., swl. in Lg., unl. in W. u. A.; zers. sich schon beim Erhitzen über den F. unter W.- u. Formaldehydabgabe, ebenso leicht durch SS. u. Alkalien in der Kälte; geht durch Einw. von Hydroxylamin in sodaalkal. Lsg. in das oben bezeichnete Methylenbisdimethylisoxazol (F. 142°), durch Lösen in Eg. in Dimethyloldiacetylcyklohexenon (F. 145°) (XVII.) über.

Kocht man endlich das erwähnte Rohprod. nach Entfernung der beiden Körper vom F. 95° u. 122° mit A. aus, so bleibt eine *Verbindung* $C_{17}H_{22}O_7$ zurück, die unter Vorbehalt als *Dimethyloldimethylentrisacetylaceton* (XIII.) bezeichnet wird; der angegebene F. 167° ist nicht ganz genau; swl. in Chlf. u. Bzl., sonst unl.; geht beim längeren Kochen mit A. unter Zers. in Lsg.; in NH_3 unverändert l.; liefert durch Behandlung mit trockenem HCl in Chlf.-Suspension eine *Verbindung* $C_{17}H_{24}O_6$; *Dimethylentrisacetylaceton*, F. 101°; wl. in k. Ä., Lg. u. CS_2; sonst ll. —

Schliefslich wird noch ein Körper (F. 150°) erwähnt, welcher nach Entfernung der Körper von den FF. 95° u. 122° einmal an Stelle des erwarteten Körpers (F. 167°) vorgefunden wurde; ll. in h. A. u. Bzl., wl. in Lg.; beim Umkristallisieren aus A. ging er zuweilen unter Gelbfärbung in einen Körper vom F. 118° über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2136—80. 11/7. [18/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

HÖNIGSBERGER.

G. G. Henderson, T. Gray und **E. Smith**, *Beiträge zur Chemie der Terpene. Teil I. Oxydation des Pinens mit Chromylchlorid.* Löst man *Pinen* und Chromylchlorid in CS_2, so erhält man eine feste Verb. von der Zus. $C_{10}H_{16} \cdot 2CrO_2Cl_2$; H_2O zers. dieselbe unter B. einer braunen öligen Fl., die mit H_2O-Dampf destilliert erhebliche Mengen Harz und ein flüchtiges Öl liefert (ÉTARD, C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 434; C. **93**. I. 648). Letzteres enthält einen gesättigten *Aldehyd* $C_9H_{15} \cdot CHO$, ein ungesättigtes *Keton* $C_8H_{14} : CO$, und geringe Mengen eines chlorhaltigen Oxydationsprod. des Pinens. Der Aldehyd ist ein kristallinischer Körper von charakteristischem Geruch, hat F. 32—33°, Kp_{755}. 205—207°, ist unl. in W., leicht mischbar mit A. u. Ä., liefert ein in Blättchen kristallisierendes Semicarbazon vom F. 191° und wird an der Luft leicht zu einer gesättigten *Säure* $C_9H_{15} \cdot CO_2H$ oxydiert, die auch durch Oxydation des Aldehyds mit sd. verd. HNO_3 oder mit wss. $KMnO_4$ gewonnen werden kann. Sie kristallisiert in Blättchen oder Prismen, schm. bei 117°, ist wl. in k. W., sll. in A. und ist mit Wasserdampf etwas flüchtig; ihr Pb- und Ag-Salz bilden weifse Ndd., das Pb-Salz ist l. in sd. W., das Ag-Salz wl. — Das Keton $C_8H_{14} : CO$ ist eine fast farblose Fl. vom Kp_{774}. 206—207° und $n_D = 1{,}4760$; es entfärbt $KMnO_4$ sofort, addiert 1 Mol. Br, liefert ein öliges Oxim und ein kristallinisches Semicarbazon (F. 226—228° unter Zers.) und gibt bei der Oxydation mit NaOBr Bromoform und p-Toluylsäure (Proceedings Chem. Soc. **19**. 195—96. 1/7. [17/6.*].)

HENLE.

A. Lapworth, *Reaktionen, welche die Addition von Cyanwasserstoff an Kohlenstoffverbindungen veranlassen.* Um festzustellen, unter welchen Bedingungen HCN von Kohlenstoffverbb. am schnellsten aufgenommen wird, wurde *Kampferchinon* mit HCN in Berührung gebracht bei Ggw. verschiedener Agenzien, welche möglicherweise die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen konnten; ein roher Mafsstab für die letztere wurde in der Weise gewonnen, dafs man bestimmte, mit welcher Geschwindigkeit die Farbe des Chinons verschwand. Die Rk. verlief in wss. Lsg. sehr langsam und wurde durch SS. verzögert, dagegen vollzog sie sich aufserordentlich schnell bei Ggw. starker Basen und wurde durch Salze schwacher SS. beschleunigt. Es folgt hieraus, dafs die Umwandlung durch die Cyanionen bewirkt wird, eine Auffassung, die durch frühere Vers. bestätigt wird. Das grofse Additionsvermögen des „nascierenden" Cyanwasserstoffs im Vergleich zu dem desselben

Agens in freiem Zustande wird jetzt leicht verstanden, denn ersterer tritt auf bei Ggw. von HCN. Wenn das Additionsprod. gegen Alkalien einigermafsen beständig ist, so ist es nicht nötig, den KCN wirklich in Freiheit zu setzen. Kampferchinon wird durch Schütteln mit einer konz. wss. KCN-Lsg. in wenigen Sekunden reichlich in sein Cyanhydrin verwandelt; *Benzylidenbenzylcyanid* gibt mehr als 30% der theoretischen Menge *Diphenylbernsteinsäurenitril*, wenn man es 20 Minuten lang in alkoh. Lsg. mit überschüssigem KCN erwärmt, scheint sich aber mit HCN bei Abwesenheit blausaurer Salze nicht zu verbinden; *Phoron* wird unter denselben Bedingungen rasch in *Phoronnitril* übergeführt. — Benzaldehyd liefert mit KCN Mandelsäurenitril; letztere Verb. kondensiert sich mit der ersteren bei Ggw. von Basen unter B. von HCN und Benzoin. Die bekannte Benzoinkondensation kann also betrachtet werden als das Ergebnis der B. eines unbeständigen Cyanhydrins des Benzoins infolge des gewöhnlichen Additionsprozesses:

$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot CN + C_6H_5\cdot CHO = C_6H_5\cdot C(OH)(CN)\cdot CHOH\cdot C_6H_5,$$

wobei sich das Mandelsäurenitril wie das Oxyderivat von Benzylcyanid verhält, einer Substanz, deren grofse Kondensationsfähigkeit gegenüber Benzaldehyd bekannt ist. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 189. 1/7. [17/6.*].) HENLE.

A. Angeli, F. Angelico u. **V. Castellana**, *Über einige Derivate des Kampfers.* Der von ANGELI und SCURTI beschriebene *Chlorpernitrosokampfer* (Formel I.), aus PAe. lange Nadeln, F. 127°, gibt mit $KMnO_4$ *Kampfersäure*, $C_8H_{14}\cdot(COOH)_2$, und mit konz. H_2SO_4 unter N_2O und HCl-Entwickelung *Isokampfenon*, $C_{10}H_{14}O$, charakterisiert durch sein *Semicarbazon*, $C_{10}H_{14}(N_2HCONH_2)$. Mit verdd. SS. oder mit Alkalien bildet der Chlorpernitrosokampfer unter N_2O-Entw. den *Chlorkampfer*, $C_{10}H_{15}ClO$, F. 92°, und reagiert mit NH_3 und mit primären Aminen, wie alle bisher untersuchten Pernitrosoderivate, gemäfs der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}:N_2O_2 + H_2N\cdot R = C_{10}H_{16}:NR + N_2O + H_2O.$$

So gibt Hydroxylamin unter geeigneten Bedingungen das bisher unbekannte *Oxim des Chlorkampfers* (Formel II.), grofse Kristalle, F. 127°, unverändert l. in konz. H_2SO_4, aber bei längerer Einw. von verd. sd. H_2SO_4 bildet es ein *Chlorkampfolennitril* (?). Mit salpetriger S. regeneriert es den Chlorpernitrosokampfer, der mit NH_3 das *Chlorimin* der Formel III. liefert, bei 200° sich bräunend, ohne zu schmelzen. Dieses gibt mit verdd. Mineralsäuren NH_3 und *Chlorkampfer*, sowie mit Semicarbazidchlorhydrat das *Semicarbazon des Chlorkampfers*, $C_{10}H_{15}Cl(N_2HCONH_2)$, F. 183°. — Mit Alkalien in alkoh. Lsg. geht auch der Chlorpernitrosokampfer, wie

I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N_2O_2\\ CHCl\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NOH\\ CHCl\end{matrix}$ III. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NH\\ CHCl\end{matrix}$

die anderen Pernitrosoderivate, in den isomeren *Isochlorpernitrosokampfer*, $C_{10}H_{14}Cl\cdot(N_2O_2H)$, Nadeln, F. 75°, charakterisiert durch sein K-Salz, $C_{10}H_{14}Cl(N_2O_2K)$, über. Dieser aber zers. sich, im Gegensatz zum Verhalten des Isopernitrosokampfers und seines Bromderivates, spontan schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein kompliziertes Gemisch von *Chlorkampfer*, HCl, *Nitrosoprodukte* etc. Aus der Lsg. des Isochlorpernitrosokampfers in konz. H_2SO_4 fällt nach Zusatz von viel W. und von Natriumcarbonat der isomere *Pseudochlorpernitrosokampfer* aus, der auch schon bei Einw. von verdd. SS. entsteht. So bildet sich z. B. beim Lösen des Isochlorderivates in wenig k. A. auf Zusatz einer konz. alkoh. Lsg. von Pikrinsäure das *Pikrat des Pseudochlorpernitrosokampfers*, grofse, gelbe Nadeln, F. 155°, das mit Alkalicarbonat die freie Base, grofse, gelbliche Kristalle, F. gegen 90°, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, liefert. Diese sehr schwache Base bildet, in äther. Lsg. mit trockenem HCl-Gas das Chlorhydrat des Pseudochlorpernitrosokampfers, $C_{10}H_{15}ClN_2O_2\cdot HCl$,

weiße Nadeln, F. 162°, die mit W. leicht die Base zurückbilden. Diese enthält keine Alkohol- oder Amidgruppen, gibt mit salpetriger S. ein unbeständiges Nitrit, ist in alkoh. Lsg. stabil gegen $KMnO_4$ und liefert bei der Reduktion mit Zn und Essigsäure eine in der Wärme FEHLINGsche Lsg. reduzierende *Base*. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 geht sie unter Abspaltung eines Atoms N in den *Chlornitrokampfer* (IV.)

IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\|\\C(NO_2)Cl\end{matrix}$ V. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NH\\|\\CClNO_2\end{matrix}$ VI. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot N\cdot O\\|\\CCl\,N\cdot O\end{matrix}$ oder $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot N\\|\\CCl\cdot N\end{matrix}>O$

von CAZENEUVE (Bull. Soc. Chim. Paris **44**. 164) über, wobei wohl intermediär die Bildung einer Verbindung der Formel V. anzunehmen ist. Dem Pseudochlorpernitrosokampfer kommt eine der beiden Formeln VI. zu. Derselbe liefert mit k. KOH u. Ausfällen mit SS. eine anscheinend isomere *Verbindung*, farblose M., F. gegen 80°, l. in Alkalien. Dieser leichte Übergang der einen Verb. in die andere, bei dem der Kampferring unverändert bleibt und nur die N-Atome verschieden verteilt sind, erschwert die Aufstellung von Konstitutionsformeln. Für den sauren Isochlorpernitrosokampfer nimmt Vf. eine der Formeln VII. und für

VII. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C—N:O\\\|\quad\|\\CClN(OH)\end{matrix}$ oder $C_8H_{14}<\begin{matrix}C—N\\\|\quad\diagup O\\CClN(OH)\end{matrix}$ VIII. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N:N:O\\\diagdown\quad O\\CHCl\end{matrix}$

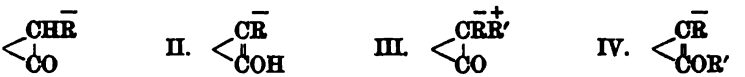
den neutralen Chlorpernitrosokampfer die Formel VIII. an, u. sollen diese Untersuchungen fortgesetzt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 428 bis 434. 6/6. Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH.

G. Blanc und **M. Desfontaines**, *Wanderung der Methylgruppe im Kampfermolekül.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1903**. I. 1410.) Nachzutragen ist folgendes. *Ureid des r.-α-Dihydrokampfolenaminharnstoffs*, $C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_8H_{15}$, Prismen aus A., F. 112°, wl. in A. (F. des aktiven Prod. 119°). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 607—10. 20/6.) DÜSTERBEHN.

A. Haller und **J. Minguin**, *Einfluß der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen gewisser Moleküle. Derivate des Kampfers.* Wie HALLER kürzlich (S. 116) gezeigt hat, ruft die B. einer Doppelbindung im Molekül, z. B. beim Übergang einer Keto- in die Enolform, eine Erhöhung des $[\alpha]_D$ hervor. Es fragte sich nun, ob es nicht möglich sei, mit Hilfe von polarimetrischen Messungen die fortschreitende B. der Enolform des Cyankampfers und der Kampfocarbonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln zu verfolgen und auf diese Weise zu ermitteln, welches das für die Enolisierung dieser Verbb. geeignetste Lösungsmittel sei. — Die Lsgg. des *Cyankampfers* (beim Methylcyanid 0,657 g, beim Äthylcyanid 0,655 g, in allen übrigen Fällen 1,0315 g, gel. in 25 ccm Lösungsmittel) ergaben folgende Werte des $[\alpha]_D$: in thiophenfreiem Bzl. 0°, in Toluol +4,03°, in p-Xylol +3,03°, in A. +12,16°, in Methylcyanid +27,92°, in Äthylcyanid +28,58°, in Jodmethyl +37,3°, in Propyljodid +36,3°, in Ameisensäure +42,4°, in Essigsäure +45,4°, in Isobuttersäure +48,4°. In Lsgg. von Na-Alkoholat, die auf ein und dieselbe Menge Cyankampfer 0,03, 0,06 und 0,12 g Na enthielten, stieg das $[\alpha]_D$ von +68,5° auf +88,8° und +132,4°. Lsgg. von Cyankampfer (0,2 g auf 25 ccm) in Natronlauge von 7,41 bis 29,67 g NaOH pro Liter zeigten stets das gleiche $[\alpha]_D$, nämlich +162,15°. — In Bzl. und dessen Homologen, also den nicht ionisierenden Fll., ist das $[\alpha]_D$ nahezu gleich Null, in den anderen Lösungsmitteln, besonders den alkal., den stark ionisierenden Fll., dagegen sehr hoch. — Analoge Resultate wurden bei den Lsgg. der Kampfocarbonsäure (0,38 g, gel. in 25 ccm) und den Kampfocarbonsäureestern er-

halten. *Kampfocarbonsäure:* in Bzl. +18°, in A. +60°, in Methylcyanid +62,5°, in Jodäthyl +73,3°, in W. +73,3°, in Natronlauge +87,5°. *Kampfocarbonsäuremethylester* (1,2 g, gel. in 25 ccm): in Bzl. +21,12°, in A. +57,3°. *Kampfocarbonsäurepropylester* (0,8 g, gel. in 25 ccm): in Bzl. +23,4°, in A. +55,7°. *Kampfocarbonsäureisobutylester* (1,628 g, gel. in 25 ccm): in A. +57,4°. Lagg. dieser Ester in Bzl. unter Zusatz von Na (vergl. BRÜHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4038; C. **1903**. I. 80) zeigten bedeutend höhere $[\alpha]_D$: Methylester (2 g, gel. in 25 ccm +0,22 g Na) +121,5°, Propylester (2 g, gel. in 25 ccm +0,19 g Na) +142,6°. Isobutylester (1,282 g, gel. in 25 ccm +0,15 g Na) +138,4°.

Die bisher erwähnten Verbb. enthalten in der Gruppe I. ein labiles H, welches diese Gruppe zum Übergang in die eine Doppelbindung enthaltende Gruppe II.



befähigt. Betrachtet man dagegen die Verbb. mit den Gruppierungen III. u. IV. und bestimmt deren $[\alpha]_D$, so findet man, daſs das $[\alpha]_D$ in den verschiedenen Lösungsmitteln bei weitem nicht so stark schwankt, wie bei den erstgenannten Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1525—29. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

T. H. Easterfield u. B. C. Aston, *Rimuhars.* Rimu (Dacridium cupressinum; Familie der Coniferen) ist eins der wertvollsten Bauhölzer Neu-Seelands; die Spalten und Ritzen des Kernholzes sind fast immer teilweise oder vollständig mit einem harten, rosafarbigen Harz von deutlich kristallinischem Bruch ausgefüllt. Der Hauptbestandteil (75%) des Harzes ist eine kristallinische S. von der Zus. $C_{16}H_{20}O_3$, welche *Rimusäure* genannt werden soll; sie hat F. 192—193°, Kp_{21}. 296—300° unter sehr geringer Zers., $[\alpha]_D$ = —159° in 10%ig. alkoh. Lsg. und ist ll. in A. und Ä., wl. in W. und PAe. Ihr Ba-Salz, $Ba(C_{16}H_{19}O_3)_2 + 14H_2O$, kristallisiert in viereckigen Platten; die Alkalisalze sind ll. und scheiden sich aus ihrer Lsg. bei Ggw. von überschüssigem Alkali nicht aus. Die S. liefert ein Benzoyl- und ein Acetylderivat, so daſs ihre Formel in $C_{15}H_{18}(OH)\cdot CO_2H$ aufgelöst werden kann; durch Behandlung mit A. und HCl wird sie, wie die meisten SS. der Fichtenharze, nicht esterifiziert. In k. Eisessiglsg. nitriert, liefert sie zwei kristallinische Nitroderivate. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 190—91. 1/7. [17/6.*].) HENLE.

Jules Schmidlin, *Die Phenylsubstitution bei den Phenylmethanen, ihren Carbinolen und Chloriden.* Vf. hat die von STOHMANN begonnene Unters. der Substitution durch den Phenylrest wieder aufgenommen und sie auf das Tetraphenylmethan u. die Chlorderivate der Phenylmethane ausgedehnt. Die bei den einzelnen Verbb. aufgeführten Werte geben in der Reihenfolge die mol. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen und konstantem Druck und die Bildungswärme aus den Elementen an. — I. Phenylmethane: *Toluol*, $Kp_{760,5}$. 110,2°: 937,4, 938,5, —2,4 Cal. *Diphenylmethan*, F. 26,5°: 1658,2, 1659,9, —20,0 Cal. *Triphenylmethan*, F. 93°: 2385,1, 2387,3, —43,6 Cal. *Tetraphenylmethan*, F. 283°: 3101,2, 3104,1, —56,6 Cal. — II. Phenylcarbinole: *Benzylalkohol*, Kp. 206°: 890,9, 891,8, +44,3 Cal. *Diphenylcarbinol*, F. 66°: 1612,5, 1613,9, +26,0 Cal. *Triphenylcarbinol*, F. 162°: 2340,0, 2342,0, +1,7 Cal. — III. Phenylmethanchloride: *Benzylchlorid*, Kp. 177°: 885,7, 886,6, +19,9 Cal. *Diphenylmethanchlorid*, $(C_6H_5)_2CHCl$, F. 15°: 1615,9, 1617,3, —7,0 Cal. *Triphenylmethanchlorid*, $(C_6H_5)_3CCl$, F. 109°: 2346,5, 2348,5, —34,4 Cal.

Aus diesen Werten ergibt sich, daſs der thermische Effekt der Substitution durch den Phenylrest nicht konstant ist, sondern mit dem Charakter des Körpers wechselt, in dem die Substitution erfolgt ist. Die negative Phenylgruppe findet

einen um so gröfseren Widerstand bei der Substitution, je negativer der Charakter der Körperklasse ist. Andererseits setzen auch die negativen Phenylgruppen dem Eintritt eines negativen Elementes einen um so gröfseren Widerstand entgegen, je negativer der Substituent ist. Die Wärmemenge, welche einerseits bei der B. der Carbinole durch die Fixierung des O, andererseits bei der B. der Chlorderivate durch den Ersatz des H durch Cl entwickelt wird, ist um so geringer, je mehr Phenylgruppen im Molekül vorhanden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1560—62. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Scharwin u. **Schorigin**, *Über Oxime der unsymmetrischen Ketone mit zwei gleichnamigen Kernen.* Bisher waren stereoisomere Oxime nur von solchen unsymm. aromatischen Ketonen bekannt, deren Kerne ein ungleiches Mol.-Gew. besafsen. Andererseits hat HEIDENREICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1453) das 2,4'-Dibrombenzophenonoxim nur in einer Form erhalten können. — Das Gleiche gilt für das 2,4'-Dimethylbenzophenonoxim, allerdings wohl nur deshalb, weil auch hier schon die zur Fällung benutzte Essigsäure die labile Modifikation in die stabile umlagert; dagegen liefsen sich von 3,4'-Dimethylbenzophenon zwei wohlcharakterisierte Oxime darstellen. — Das *2,4'-Dimethylbenzophenon*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CO$, erhält man durch Eintragen von 40 g $AlCl_3$ in eine Lsg. von 40 g Toluol und 40 g o-Toluylsäurechlorid in 150 ccm CS_2; schwach aromatisch riechende Fl.; Kp_{12}. 175°; Kp_{760}. 316—318° unter starker Gelbfärbung; D^{19}. 1,074; ll. in Ä., A., Eg. — Zur Gewinnung des *Oxims*, $C_{15}H_{15}ON$, mufs man 25 g Keton mit 12 g $NH_2 \cdot OH, HCl$ und 25 g NaOH in wss.-alkoh. Lsg. einen Monat stehen lassen. Nadeln aus A.; F. 122°; zers. sich bei langem Aufbewahren unter Entw. von NO_2 und partieller Rückbildung des Ketons (vgl. auch SCHARWIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2514; C. **1902**. II. 451). Da die BECKMANNsche Umlagerung *o-Toluylsäure-p-toluidid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (F. 144°; ll. in Ä., A.) ergab, mufs das Oxim nebenstehende Konfiguration besitzen. —

(o) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\underset{N \cdot OH}{\|}}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (p)

3,4'-Dimethylbenzophenon, $C_{15}H_{14}O$, aus Toluol, m-Toluylsäurechlorid und $AlCl_3$; durchsichtige Prismen aus A.; F. 82°; Kp. 328—330°; ll. in Ä., h. A.; riecht benzophenonähnlich. — Läfst sich in der Kälte unschwer oximieren; die durch fraktionierte Fällung aus A. trennbaren *Oxime*, $C_{15}H_{15}ON$, kristallisieren in Nadeln; das schwerer l. schm. bei 143°, das leichter l. bei 118—119°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2025—27. 11/7. [13/6.] Moskau. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Kurt Bartsch, *Über einige Derivate des α- und β-Naphtocumarins.* Durch rasches Erhitzen von α-Naphtol, Äpfelsäure und konz. H_2SO_4 hat v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1651) nur Spuren kristallisierbarer Prodd. gewonnen; die Ausbeute an *α-Naphtocumarin* (I.) erreicht jedoch 25—30% der Theorie, wenn man 7 g α-Naphtol mit 6 g Äpfelsäure und 26 g konz. H_2SO_4 etwa ½ Stde. (bis zum Aufhören der CO_2-Entw.) erwärmt, das rote, zähfl. Prod. auf Eis gieſst und mehrmals aus Aceton, bezw. A. umkristallisiert. Gelbe, krumme Nadeln, aus verd. Lsgg. glasglänzende Prismen; F. 141—142°; l. in A., Aceton, Bzl., Chlf., konz. H_2SO_4 mit grüngelber und blauer Fluoreszenz; nach dem Kochen mit Disulfit erzeugt $FeCl_3$ eine rote Färbung. — Zur Gewinnung des *β-Methyl-α-naphtocumarins* (II.) läfst man konz. H_2SO_4 3 Stdn. bei 0° auf ein äquimolekulares Gemisch von α-Naphtol und Acetessigester einwirken; verfilzte Nadeln aus A.; F. 167°; l. in A., Aceton, Ä., Chlf.; die alkoh. Lsgg. fluoreszieren grün und orange. — *α-Äthyl-β-methyl-α-naphtocumarin*, $C_{16}H_{14}O_2$, aus 16 g Äthylacetessigester, 14,4 g α-Naphtol und 150 g konz. H_2SO_4 von 0°; silberglänzende Blättchen aus A.; F. 138°; unl. in W. — Bei der Kondensation des Oxalessigesters mit α-Naphtol mufs jede Tem-

peraturerhöhung sorgfältig vermieden werden, sonst erhält man den *α-Naphtocumarin-β-carbonsäureester*, $C_{16}H_{12}O_4$, als schwer erstarrendes, gelbes Öl. Gelbe, stark pleochroitische Nadeln aus A.; F. 145—146°. — Analoge Verss. mit Benzoylessigester und Acetontricarbonsäureester blieben ohne Erfolg.

Das *β-Naphtocumarin* hat KAUFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 685) aus β-Naphtolaldehyd, Acetanhydrid und Na-Acetat gewonnen. — Das *α-Methyl-β-naphtocumarin* (III.) kann man analog durch 6-stdg. Kochen von β-Naphtolaldehyd,

I. $C_{10}H_6\langle{}^{O\text{—}CO}_{CH:CH}$ II. $C_{10}H_6\langle{}^{O\text{———}CO}_{C(CH_3):CH}$ III. $C_{10}H_6\langle{}^{O\text{—}CO}_{CH:C\cdot CH_3}$

Na-Propionat u. Propionsäureanhydrid oder durch 3-stdg. Erhitzen dieser Materialien auf 190—200° bereiten; verfilzte Nadeln aus A.; F. 157—158°; l. in Ä., A., Aceton, Bzl., Chlf., Eg., Lg.; die alkoh. Lsg. fluoresziert schwach blau u. gelb. — *α-Äthyl-β-naphtocumarin*, $C_{15}H_{12}O_2$, aus β-Naphtolaldehyd, Na-Butyrat und Buttersäureanhydrid; gelbe Nadeln; F. 110°. — Zur B. des *α-Phenyl-β-naphtocumarins*, $C_{19}H_{12}O_2$, ist 6-stdg. Kochen von 4 Tln. β-Naphtolaldehyd mit 5 Tln. phenylessigsaurem Na und 12 Teilen Essigsäureanhydrid erforderlich; gelbliche Nadeln aus Alkohol; F. 142°; ist im Unterschied zu den anderen Naphtocumarinderivaten in Ligroin unlöslich; seine mit Na-Disulfit gekochten Lösungen färben sich mit $FeCl_3$ rot. — Zur Darstellung des *β-Naphtocumarin-α-carbonsäureesters*, $C_{16}H_{12}O_4$, wurden 3 Teile β-Naphtolaldehyd mit 3 Teilen Malonester und 5 Teilen Essigsäureanhydrid 8 Stdn. gekocht; das mit Wasserdampf vom überschüssigen Aldehyd befreite Prod. gab an Ä. den gesuchten Ester ab u. hinterliefs das schon von KAUFMANN (l. c.) beschriebene *Triacetat des β-Naphtolaldehyds*, $CH_3CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH(O\cdot COCH_3)_2$, vom F. 124°. Das Cumarinderivat bildete, mehrfach aus A. umgel., gelbe Nadelrosetten; F. 115°; l. in Aceton, Ä., Chlf., Natronlauge; die verd., alkoh. Lsgg. fluoreszieren blaugelb; gibt, nach dem Kochen mit Bisulfit, mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung. — Die zugehörige *β-Naphtocumarin-α-carbonsäure*, $C_{14}H_8O_4$, liefs sich aus β-Naphtolaldehyd, Na-Malonat u. Essigsäureanhydrid oder Eg. nicht gewinnen, da hierbei stets CO_2-Entw. eintrat, bildete sich aber bei 4—5-stdg. Einw. verd. NaOH auf den Ester. Gelbe Nadeln aus A.; F. 234°; l. in Ä., Aceton, NaOH u. Soda; die alkoh. Lsg. fluoresziert blau und gelb. — Erhält man ein Gemisch von 6 Tln. β-Naphtolaldehyd, 5 Tln. bernsteinsaurem Na und 9 Tln. Acetanhydrid ca. 20 Min. in gelindem Sieden, so ersarrt die M. zu *Di-β-naphtocumarin* (IV.). Goldgelbe, oberhalb 300° schm. Nadeln aus Nitrobenzol; unl. in A., Aceton, Bzl., Chlf.; wl. in sd. Eg. — Aus Salicylaldehyd und Acetessigester erhält man bei Ggw. sekundärer Basen nach KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 732; C. **98**. I. 1099) Acetylcumarin; in analoger Weise bildet sich durch Zugeben von 8—10 Tropfen Diäthylamin zu einer eisgekühlten Lsg. von β-Naphtolaldehyd und Acetessigester in A. das *β-Naphtocumaryl-α-methylketon* (V.) zu 75—80% der Theorie. Gelbgrüne

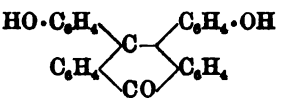
IV. $C_{10}H_6\langle{}^{O\text{—}CO\quad OC\text{—}C}_{CH:C\text{———}C:HC}\rangle C_{10}H_6$ V. $C_{10}H_6\langle{}^{O\text{—}CO}_{CH:C\cdot CO\cdot CH_3}$

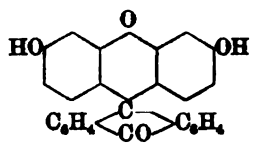
Blättchen aus Bzl.; F. 187°; l. in Chlf., Eg.; wl. in Ä., CS_2; die A.- und Eg.-Lsg. fluoreszieren schwach blau und gelb; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot; beim Kochen mit Disulfit und Zugeben von $FeCl_3$ tritt eine bald verschwindende Rotfärbung auf. — Phenylhydrazon, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, in k. Chlf. dargestellt; feuerrote Nadeln aus w. Aceton; F. 209—211° unter Zers.; l. in Bzl., Chlf., Eg., CS_2. — *β-Naphtocumaryl-α-methylketondibromid*, $C_{12}H_{10}O_2Br_2$, entsteht durch 6-stdg. Erhitzen des Ketons mit Brom in Eg. auf 100°; goldgelbe, in Eg. und W. unl. Kristalle; F. 213°. — Das aus Benzoylessigester erhältliche *β-Naphtocumaryl-α-phenylketon*, $C_{20}H_{12}O_3$, ist schwer zu reinigen; verfilzte Nadeln aus Aceton; F. 207°; ll. in Chlf.; l. in Eg., Bzl., CS_2;

Lsg. in konz. H_2SO_4 karminrot. — Oxalessigester liefs sich mit β-Naphtolaldehyd nicht kondensieren.

Derivate des β-Naphtolaldehyds. *β-Oxy-α-naphtal-α-naphtylamin*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$, aus dem Aldehyd u. α-Naphtylamin in w. A.; roter Kristallbrei; F. 178°; l. in Bzl., Toluol, Eg. — Das analoge *β-Naphtylaminderivat*, $C_{21}H_{15}ON$, bildet gelbrote Kristalle vom F. 143°. — Durch 5-stdg. Kochen des Aldehyds mit KOH, Bromäthyl und A. resultierte der *β-Äthoxy-α-naphtaldehyd*, $C_2H_5O \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$; mattglänzende, schwach rosa Nadeln aus A.; F. 109°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1966—76. 11/7. [8/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

W. Scharwin und **Kusnezof**, *Über Kondensation von Anthrachinon mit Phenolen.* Erhitzt man je 20 g Anthrachinon und *Phenol* mit 25 g $SnCl_4$ 6—7 Stdn. auf 140°, kocht die braune M. mehrmals mit W. aus, behandelt den Rückstand mit verd. Alkali und neutralisiert das Filtrat, so fällt noch sehr unreines *Phenolanthrachinon*, $C_{26}H_{18}O_3$, in gelblichgrauen Flocken aus. Nach 6—7 maligem Umlösen aus verd. A. erhält man schliefslich das reine Prod. in farblosen Nädelchen (u. Mikr. flache, beiderseitig zugespitzte Prismen); F. 308—309° unter Braunfärbung; unl. in W.; ll. in Alkalien, A., h. Eg., Phenol, Naphtalin, schwerer in Ä.; swl. in Bzl.; unl. in Lg.; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen rotviolett (äufserst empfindliche Rk.). Beim Erhitzen im Vakuum spaltet sich die Verb. unter gleichzeitiger partieller Zers. in die Komponenten. — Mit Acetylchlorid in Pyridin liefert sie das Diacetylderivat, $C_{30}H_{22}O_5$; Nadeln aus A; F. 244°; ll. in h. A.; wird von h. konz. Laugen und SS. verseift. — Mit Benzoylchlorid entsteht analog das Dibenzoylprod., $C_{40}H_{26}O_5$; Blättchen aus Eg. oder A.; F. 224—225°; ll. in h. A., Eg. — Beim Erwärmen färben sich die blafsgelben Lsgg. beider Acylderivate in konz. H_2SO_4 rotviolett. — Das Phenolanthrachinon dürfte Formel I. besitzen; die alkal. Lsgg. sind aber farblos, weil hier keine analoge Strukturveränderung wie beim Phenolphtaleïn möglich ist. — Erhitzt man 20 g Anthrachinon mit 22 g *Resorcin* auf 180° u. trägt in die Schmelze langsam 7 g $ZnCl_2$ ein, so schäumt die M. bei 190° auf. Die Hauptrk. vollzieht sich bei 200—210°; nach 6 Stdn. wird die fast erstarrte Substanz gepulvert, mit verd. HCl und dann mehrfach mit W. ausgekocht. Aus dem alkal. Extrakt des Rückstandes fällen SS. das *Resorcinanthrachinon*, $C_{26}H_{16}O_4$, in dunkelbraunen Flocken. Auch nach wiederholtem Lösen in A. u. Fällen mit W. bleibt das Prod. amorph; es ist in AA., Aceton und Eg. ll., in Ä. und Chlf. zl., in Bzl. wl., in Lg. unl.; in verdd. SS. löst es sich weit leichter als in W.; die gelbbraunen Lsgg. fluoreszieren grünlich; Lsg. in konz. H_2SO_4 olivengrün. — Die Spaltung beim Erhitzen liefert die Komponenten zurück. — *Phenolphtaleïn* und *Fluoresceïn* zerfallen beim Erhitzen im Vakuum nicht, sondern sublimieren, und zwar ersteres in 6—8 mm langen, farblosen und stark glänzenden Spiefsen, letzteres in roten, grünlich glänzenden Körnchen. — Diacetylresorcinanthrachinon, $C_{30}H_{20}O_6$, ist nach dem EINHORNschen Verf., wie auch durch 2-stdg. Kochen mit der 5fachen Menge Acetanhydrid darstellbar. Aus A. wird es durch W. als bräunliches Pulver gefällt; ll. in A., Eg., schwerer in Bzl., Ä.; unl. in PAe.; die essigsauren und alkoh. Lsgg. fluoreszieren grünlich; von sd. konz. Laugen wird es verseift. — Das Resorcin-

I. 

II. 

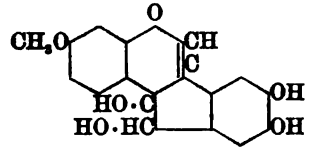
anthrachinon ist vielleicht mit der von DEICHLER im DRP. 108836 (C. **1900**, I. 1213) beschriebenen Substanz identisch. — Im Sinne der Formel II. entspricht sein Ver-

halten durchaus dem des Fluoresceïns, nur fluoreszieren seine Lsgg. weniger stark als die des letzteren; die Lsg. in äufserst konz., h. KOH ist violett. — In alkoh. Lsg. nimmt das Resorcinanthrachinon leicht Brom auf, das Prod. ist jedoch nicht einheitlich. Der in A. ll. Teil desselben ist ein braunrotes Pulver; seine gelbrote alkoh. Lsg. wird beim Verd. rosa und fluoresziert dann grünlich; die gelbe äther. Lsg. fluoresziert dagegen nicht. — Das NH_4- und K-Salz sind in verd. A. sll., in h. W. swl.; die rosa wss. Lsgg. fluoreszieren nicht; die konz. dunkelrotvioletten alkoh. Lsgg. werden beim Verd. rosarot und fluoreszieren dann sehr stark. — Das Resorcinanthrachinon färbt Wolle und Seide, sowie Tonerdebeizen matt rosarot, Chrombeizen violettrot; doch ist das Färbevermögen sehr gering. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2020—25. 11/7. [13/6.] Moskau. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

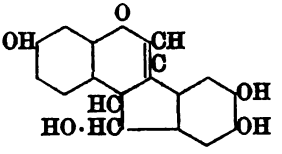
T. H. Easterfield und **B. C. Aston**, *Notiz über die Karakafrucht.* Der Kern der Frucht des Karakabaumes (Corynocarpus laevigata; Familie der Anacardiaceen) ist ein Hauptnahrungsmittel der Maoris und Morioris; roh ist er bitter und sehr giftig, backt man ihn aber und weicht ihn sodann in W. ein, so verliert er seine toxischen Eigenschaften. Die Kerne enthalten 15% eines unschädlichen, nicht trocknenden Öls, u. der wss. Extrakt der Nufs enthält Mannit, Mannose u. Dextrose; bei der Dest. liefert der Extrakt erhebliche Mengen HCN. Das von SKEY aus dem wss. Extrakt gewonnene, angeblich N-freie u. bei 100° schm. Glucosid *„Karakin"*, welches am leichtesten aus einem alkoh. Extrakt des Kerns durch Abdestillieren des A. unter vermindertem Druck und Umkristallisieren des Rückstandes aus w. W. erhalten wird, enthält in Wahrheit erhebliche Mengen N, schm. bei 122°, entspricht der Formel $C_{15}H_{24}O_{15}N_2$, kristallisiert in Blättchen u. besitzt, ähnlich wie Amygdalin, nach Trennung von den Enzymen, mit denen es verbunden ist, nur schwach toxische Eigenschaften. Ein zweites Glucosid, *„Corynocarpin"*, wird in geringer Menge erhalten, wenn man den wss. Extrakt bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur verdampft u. mit Ä. extrahiert; da dies Glucosid in dem frisch bereiteten Extrakt nicht nachzuweisen ist, und da das Karakin während des Verdampfens verschwindet, so ist das zweite Glucosid vermutlich das Prod. einer partiellen Hydrolyse des Karakins. Corynocarpin kristallisiert in Nadeln vom F. 140° u. ist in h. A. weniger l. als Karakin. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 191. 1/7. [17/6.*].) HENLE.

St. v. Kostanecki und **L. Lloyd**, *Über ein Umwandlungsprodukt der Muttersubstanz des Brasilins.* Bei der Einw. von HJ auf das Oxydationsprod. I. des Brasilintrimethyläthers haben BOLLINA, v. KOSTANECKI und TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1676; C. **1902**. I. 1355) eine Verb. $C_{16}H_7(OH)_3$ erhalten, der sie, unter Annahme des Zwischenprod. $C_{16}H_8O(OH)_4$ (II.), die Formel III. zusprechen. —

I.

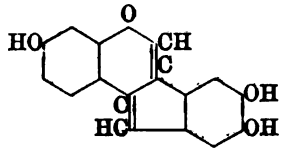


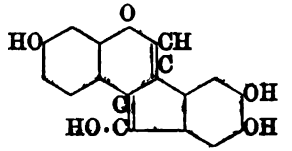
II.



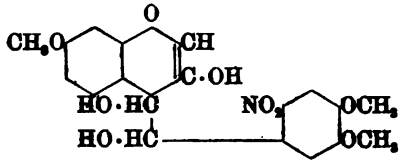
Diese Interpretation mufs jedoch geändert werden, da nunmehr die Isolierung eines Zwischenprod. $C_{16}H_8O(OH)_4$ gelungen ist, welches von der Verb. IV. verschieden ist, die v. KOSTANECKI und LAMPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1667; C. **1902**. I. 1353) auf einem anderen Wege aus I. dargestellt wurde. — Die beiden Verbb. $C_{16}H_8O(OH)_4$ können nicht stereoisomer sein, da sie sich bei der Reduktion und auch bei der Oxydation (vgl. das nachstehende Ref.) völlig verschieden verhalten. — Der Körper IV. wird von HJ nicht weiter angegriffen, während die neue Verb. hierbei in den bereits von KOLLINA, v. KOSTANECKI und TAMBOR beschriebenen Körper $C_{10}H_7O(OH)_3$

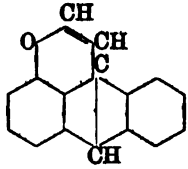
übergeht. — Im Gegensatz zu IV. giebt die neue Verb. $C_{16}H_8O(OH)_4$ bei der Zinkstaubdestillation ein wohlcharakterisiertes Prod., und zwar eine Verb. $C_{16}H_{10}O$,

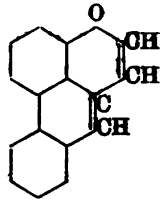
III. 

IV. 

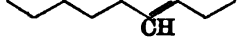
welche zu der Muttersubstanz $C_{16}H_{14}O$, des Brasilins in Beziehung stehen dürfte. — Wie v. KOSTANECKI und PAUL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2608; C. **1902**. II. 595) gezeigt haben, führt die Einw. von HNO_3 auf das Oxydationsprod. des Brasilintrimethyläthers, unter Sprengung des Indanringes, zu dem Nitrobrasilintrimethylätherdiol (V.); durch HJ kann nun ebenfalls den Indanring unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O gesprengt werden, und aus dem so gewonnenen Prod. kann unter Abspaltung von 2 Mol. H_2O durch neue Ringschließungen eine Verb. $C_{16}H_8O(OH)_4$ entstehen. — Theoretisch kann sich der Indanring an drei verschiedenen Stellen öffnen, und in jedem einzelnen Fall kann dann die Aufnahme von 1 Mol. H_2O auf zweierlei Art erfolgen. Man erhält demnach 6 Hydratkörper, welche wiederum auf mehrfache Weise 2 Mol. H_2O unter B. neuer Ringe verlieren können. Für den Körper $C_{16}H_{10}O$ gelangt man so zu vier verschiedenen Formeln (VI.—IX.) — Wäre

V. 

VI. 

VII. 

Formel VI. zutreffend, so müßten die im folgenden Ref. beschriebenen gefärbten Derivate Anthracumarinabkömmlinge sein. Das *m-Oxyanthracumarin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3137) ergibt nun aber bei der Zinkstaubdestillation nicht eine Verb. $C_{16}H_{10}O$, sondern *Anthracen*, $C_{14}H_{10}$. Dieses Ergebnis schließt auch Formel VII. aus, welche den gleichen, anscheinend wenig widerstandsfähigen, sauerstoffhaltigen Ring wie in VI. aufweist. Gegen Formel VIII. ist anzuführen, daß die Isolierung

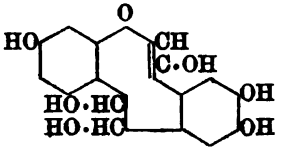
VIII. 

IX.

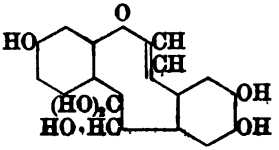
einer isomeren Verb. $C_{16}H_{10}O$ aus IV. nicht gelungen ist, obwohl sich hier die gleiche Kombination von Ringen wiederholt. Es bleibt demnach nur die Formel IX. eines *β,β-Phenylennaphtoxyds* als derzeit bester Ausdruck für die Konstitution des Körpers $C_{16}H_{10}O$ übrig. — Die Vff. bezeichnen diese Ringkombination als *Brasan*, welcher Name von Brasa, die Feuerglut, hergeleitet ist, wovon auch die Bezeichnung der Brasilfarbhölzer herstammt. — Bei der B. der Verb. $C_{16}H_{10}O$ wäre demnach eine Aufsprengung des Indanringes an derjenigen Stelle, wo er mit dem Chromonring zusammenstößt, anzunehmen; es würden sich hierbei die Hydratkörper X. oder XI. ergeben, aus welchen durch Verlust von 2 Mol. H_2O ein *3,6',7',1'*-(oder *4'*)-*Tetraoxybrasan*, hervorgehen muß. — Zur Darst. dieser Substanz trägt man 2 g Oxydationsprod. des Brasilintrimethyläthers in 20 g konz. HJ ein, erwärmt

½ Stunde, behandelt den entstandenen Nd. mit Disulfit und acetyliert. Das Tetraacetoxybrasan, $C_{24}H_{18}O_9$, kristallisiert aus Bzl. oder Eg.-A. in Nadeln; F. 208—209°;

X.



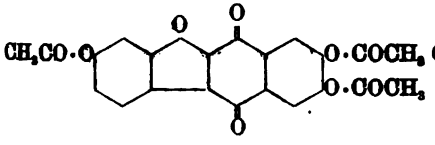
XI.



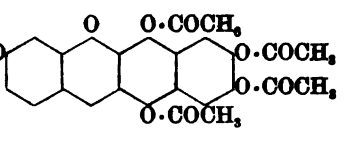
die orange Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün, eine auch für das Tetraoxybrasan (leicht veränderliche Kristalle aus verd. A.) und dessen Äther charakteristische Rk. — Mit Dimethylsulfat liefert das Tetraoxybrasan das *3,6',7',1'(4')-Tetramethoxybrasan*, $C_{20}H_{18}O_5$; Nadeln aus A.; F. 158°; die alkoh. Lsg. fluoresziert violett. — Dieser Äther ist identisch mit dem *β-Tetramethyldehydrobrasilin* von HERZIG und POLLAK (Monatshefte f. Chemie **23**. 177; C. **1902**. I. 1106). — Die bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf das in A. verteilte Oxydationsprod. des Brasilintrimethyläthers entstehende, von H. und P. nicht analysierte Substanz ist das *1'(4')-Oxy-3,6',7'-trimethoxybrasan*, $C_{19}H_{16}O_5$; glitzernde Kriställchen aus viel A.; F. 220°; gibt mit konz. H_2SO_4 ebenfalls die obige Rk. und wird von Dimethylsulfat in den bei 150° schm. Tetramethyläther übergeführt. — Bei vorsichtigem Erwärmen mit HJ wird das Tetraoxyderivat zu dem von BOLLINA, v. KOSTANECKI und TAMBOR bereits untersuchten *3,6',7'-Trioxybrasan*, reduziert. — Mit Dimethylsulfat erhält man aus letzterem das *3,6',7'-Trimethoxybrasan*, $C_{19}H_{16}O_4$; Blättchen aus Bzl.; F. 244—246°; unl. in A.; konz. H_2SO_4 färbt die Kriställchen blau und erzeugt eine violette, nach längerem Stehen grüne Lsg. — Das *Brasan*, $C_{16}H_{10}O$, selbst erhält man durch Destillieren des Trioxybrasans, weniger gut des Tetraoxybrasans, mit Zinkstaub; Blätter aus A.; F. 202°; die alkoh. Lsg. fluoresziert grünlichblau; die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen bläulich, dann rötlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2193—99. 11/7. [16/6.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

St. v. Kostanecki und **L. Lloyd**, *Über gefärbte Umwandlungsprodukte des Brasilins*. Die B. der im Folgenden beschriebenen, sich vom α-Naphtochinon ableitenden Verbb. ist eine Stütze der im voranstehenden Ref. begründeten Auffassung des Tetraoxybrasans als α-Naphtolderivat. — Durch 3-stdg. Einw. von CrO_3 auf eine Eg.-Lsg. des Tetraacetoxybrasans bildet sich das *3,6',7'-Triacetoxybrasanchinon* (I.); mkr. gelbe Nädelchen aus Eg.; F. 281°; Lsg. in konz. H_2SO_4 grün; die acetylfreie Verb. liefs sich noch nicht rein erhalten; sie scheint Tonerdebeizen

I.



II.

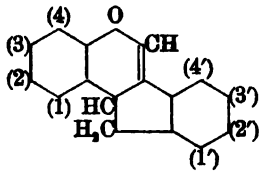


grün anzufärben. — Durch acetylierende Reduktion mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Na-Acetat gewinnt man aus I. das *3,1',4',6',7'-Pentaacetoxybrasan* (II.); Nädelchen aus Eg.; F. 268°. — Das im voranstehenden Ref. erwähnte 1'-(oder 4'-)Oxy-3,6',7'-trimethoxybrasan wird von CrO_3 zum *3,6',7'-Trimethoxybrasanchinon*, $C_{19}H_{14}O_6$, oxydiert; orangerote Nadeln aus Eg.; F. 260°; Lsg. in konz. H_2SO_4 grün; liefert mit HJ *3,6',7'-Trioxybrasan*, $C_{19}H_{16}O_4$, und bei der Destillation mit Zinkstaub *Brasan*, $C_{16}H_{10}O$. — *3,6',7'-Trimethoxy-1,4-diacetoxybrasan*, $C_{23}H_{20}O_8$, durch gleichzeitige Reduktion und Acetylierung aus dem Trimethoxybrasanchinon entstehend; Nadeln aus Eg. oder Eg.-A.; F. 254—255°; wird von NaOH verseift, die Leukoverb.

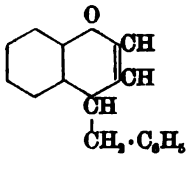
oxydiert sich jedoch so leicht, daſs sie nicht rein zu isolieren ist. Mit Dimethylsulfat liefert sie das *3,1',4',6',7'-Pentamethoxybrasan*, $C_{21}H_{20}O_6$; Prismen aus Eg.-A.; F. 167°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2199—2201. 11/7. [16/6.]. Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

St. v. Kostanecki und **A. Rost**, *Naphtalin aus Umwandlungsprodukten des Hämatoxylins.* Fügt man 120 g Dimethylsulfat u. 90 g h. 40%ig. NaOH zu einer Lsg. von 50 g Hämatoxylin in wenig A., so bildet sich in heftiger Rk. der inzwischen schon von PERKIN (J. Chem. Soc. London **81**. 1059; C. **1902**. I. 816) beschriebene *Hämatoxylintetramethyläther*, $C_{20}H_{22}O_6$; Prismen aus verd. A.; F. 142°; Lsg. in konz. H_2SO_4 bräunlichgelb. — Die aus diesem Äther mit CrO_3 erhältliche Verb. $C_{20}H_{20}O_7$ haben PERKIN u. GILBODY (Proceedings Chem. Soc. **15**. 27; C. **99**. I. 750) *Tetramethylhämatoxylon* genannt; die Vff. schlagen, da kein Keton, sondern ein Diol vorliegt, die Bezeichnung *3,4,2',3'-Tetramethoxyrufindandiol* vor u. geben dem zu Grunde liegenden Komplex I. den Namen *Rufindan*, weil sie das Wort *Rufin* für das Benzylchromon (II.), die Muttersubstanz des Brasilins und Hämatoxylins, reservieren möchten. — Durch kurzes Kochen des Tetramethoxyrufindandiols mit Acetanhydrid + Na-Acetat entsteht eine Acetanhydroverb., deren Verseifung das *3,4,2',3'-Tetramethoxyrufindanol* (III.) ergibt. — Von konz. H_2SO_4 in A.

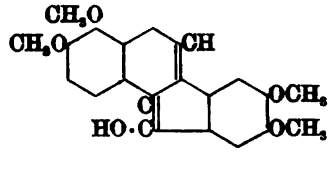
I.



II.

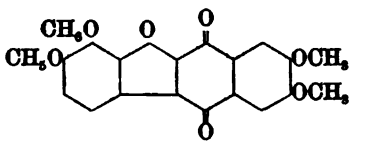


III.



wird das Tetramethoxyrufindandiol in das mit III. isomere *1'- (oder 4')-Oxy-3,4,6',7'-Tetramethoxybrasan*, $C_{20}H_{18}O_6$, übergeführt; Blättchen aus Bzl.; F. 218°; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. — Acetylverb., $C_{22}H_{20}O_7$. Rosettenförmige Nadeln aus Eg., A.; F. 196°. — *3,4,1'(4'),6',7'-Pentamethoxybrasan*, $C_{21}H_{20}O_6$, mittels Dimethylsulfat dargestellt; Nadeln aus A.; F. 174°; l. sich in konz. H_2SO_4 ebenfalls mit roter Farbe. — Von CrO_3 in Eg. wird das 1'(4')-Oxy-3,4,6',7'-tetramethoxybrasan zum *3,4,6',7'-Tetramethoxybrasanchinon* (IV.) oxydiert; bordeauxrote Nadeln aus Eg.-A.; F. 264°; Lsg. in konz. H_2SO_4 olivengrün; ergibt bei der reduzierenden Acetylierung nach LIEBERMANN *3,4,6',7'-Tetramethoxy-1',4'-diacetoxybrasan*, $C_{24}H_{22}O_8$, Nädelchen (aus Eg.-A.) vom F. 234°. — Während aus den entsprechenden Brasilinderivaten bei der Zinkstaubdest. Brasan entsteht (vergl. die beiden voranstehenden Reff.), liefern das 1'(4')-Oxy-3,4,6',7'-tetramethoxybrasan und das 3,4,6',7'-Tetramethoxybrasanchinon bei gleicher Behandlung viel *Naphtalin*, neben geringen Mengen eines mit Wasserdampf nicht flüchtigen, noch näher zu charakterisierenden Körpers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2202—6. 11/7. [16/6.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

IV.



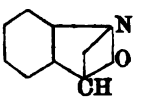
Eug. Bamberger, *Weiteres über die Oxydation des Orthoaminobenzaldehyds und über seine Beziehungen zum Benzoxazol.* (VII. Mitteilung über Anthranil.) Der Vf. hat vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 829; C. **1903**. I. 1027) mitgeteilt, daſs sich bei der Oxydation von *Orthoaminobenzaldehyd* mit Sulfomonopersäure neben Anthranil eine *Verb.* $C_7H_7O_2N$ bildet, welche vorläufig als *„Isohydr-*

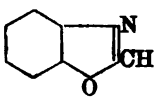
oxylaminobensaldehyd" bezeichnet wurde. Diese Verb. ist jetzt als *o-Formylamino phenol*, $C_6H_4(NH\cdot CHO)^1(OH)^2$, erkannt worden. Sie zerfällt nämlich unter der Einw. wss. Alkalien in Orthoaminophenol und Ameisensäure, liefert mit Benzoylchlorid + NaOH Dibenzoyl-o-aminophenol und geht beim Erhitzen unter Verlust von W. in *Benzoxazol*, $C_6H_4<^{N}_{O}>CH$, über. Die Konstitution ist ferner durch die Synthese aus o-Aminophenol und Ameisensäure sichergestellt worden. Auch ist die Hydrolyse des Benzoxazols, welche LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1124) nicht gelungen ist, unter fast quantitativer B. von o-Formylaminophenol ausführbar, wenn man Benzoxazol einige Zeit der Wirkung sd. W. überläßt; beim Durchschütteln mit verd. Salzsäure vollzieht sich die Hydrolyse schon in der Kälte.

Die Fortsetzung der Studien über die Oxydation des Orthoaminobenzaldehyds hat gezeigt, daß der Reaktionsverlauf verwickelter wird, wenn man durch rechtzeitigen Zusatz von Magnesiumhydroxyd die Anreicherung von Wasserstoffionen verhindert; in diesem Falle entsteht neben Formylaminophenol an Stelle des Anthranils ein Gemenge von o-Nitrophenol, wenig o-Aminophenol und Ameisensäure. Ersetzt man das Magnesiumhydroxyd durch das entsprechende Carbonat, so findet man nebeneinander o-Formylaminophenol, Anthranil, o-Nitro- und o-Aminophenol, Ameisensäure und o-Azoxybenzoesäure.

Diacetyl-o-aminophenol, $C_{10}H_{11}O_3N$, Nadeln, F. 124,5°, löst sich unter partieller Verseifung in Ätzlauge; es entsteht dabei *Monoacetyl-o-aminophenol*, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$, dessen F. bei 209° gefunden wurde. Die alkoh. Lsg. der Monoacetverb. nimmt auf Zusatz von $FeCl_3$ eine grüne, durch Wasserzusatz in Violettbraun und Rotbraun übergehende Farbe an. — *Dibenzoyl-o-aminophenol*, $C_{20}H_{15}O_3N$. Nadeln, F. 183—184,5°; ll. in Aceton, Chlf., h. Bzl., zwl. in A., wl. in Lg.

Das Benzoxazol erinnert in mannigfacher Beziehung an das Anthranil, dem es konstitutionell sehr nahe steht (s. die nebenstehenden Formeln). Es besitzt einen eigenartig penetranten, dem des Anthranils nicht unähnlichen Geruch; es ist, wie Anthranil, mit Dampf leicht flüchtig; es hat, wie Anthranil, schwach basische Eigenschaften (l. in k. konz. Salzsäure; durch W. fällbar); es vereinigt sich mit Sublimat zu einem Additionsprod., welches demjenigen des Anthranils sehr ähnlich ist. Das Additionsprod. hat die Zus. $C_7H_5ON\cdot HgCl_2$, bildet Nadeln, die bei 158° erweichen und bei 168—169° ganz geschm. sind; ll. in h. A., Bzl., W. Heißes W. zerlegt in die Komponenten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2042—55. 11/7. [15/6.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

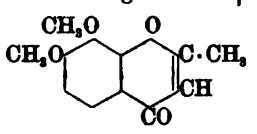

Anthranil


Benzoxazol

R. Fosse u. **A. Robyn**, *Über einige neue Körper der Pyranreihe.* Unter Benutzung der von FOSSE früher angegebenen Methoden haben Vff. folgende Pyrone und Pyrane dargestellt: *Dimethyldiisopropyldiphenopyron*, $C_{21}H_{24}O_2 = CO<[C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)]_2>O$, dargestellt aus Thymol (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1006; C. **1903**. I. 1266), F. 121°. Dieses Pyron wird durch nascierenden H in das korrespondierende Pyranol und dieses sodann entweder durch Auflösen in konz. h. HCl zunächst in das Pyrylchlorid u. durch Eingießen dieser konz. salzsauren Lsg. in sd. A. schließlich in das Pyran verwandelt, oder aber die Überführung in das Pyran wird in einer einzigen Operation durch Sättigen der alkoh. Lsg. des Pyranols mit HCl-Gas und Kochen der Lsg. während einiger Minuten ausgeführt. *Dimethyldiisopropyldiphenopyran*, $C_{21}H_{26}O = CH_2<[C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)]_2>O$, weiße Kristalle, F. 164,5°, liefert bei der Einw. von Jod metallisch glänzende Kristalle einer jodreichen Verb. Das *Dimethyldiisopropyldiphenopyrylchlorid* bildet ein in rubinroten

Kristallen kristallisierendes Chloroplatinat. — *Dimethyldiphenopyron*, $CO<(C_6H_3 \cdot CH_3)_2>O$, aus p-Kresylphosphat oder *p-Kresyloxy-p-kresyl-o-methylsäure*. Letztere S, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COOH$, dargestellt aus p-Kresylcarbonat (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1074; C. **1903**. I. 1362), schm. bei 113—114°. — *Dimethyldiphenopyran*, $CH_2<(C_6H_3 \cdot CH_3)_2>O$, silberglänzende Schuppen, F. 165°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1566—69. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

M. Blumberg und **St. v. Kostanecki**, *Über das 3,4-Dioxy-β-methylchromon*. Nach der Erkenntnis, daſs Brasilin und Hämatoxylin Derivate des Chromons sind, wurde im Anschluſs an frühere Arbeiten (vgl. HEYWANG u. v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2890; C. **1902**. II. 1054) nach der Methode von BLOCH und v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 471; C. **1900**. I. 671) der weitere systematische Ausbau der Chromongruppe in Angriff genommen. — Zur *Darst. des Gallacetophenontrimethyläthers*, $(CH_3O)_{3\,2,3,4}C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. DAVID, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 125; C. **1903**. I. 468) setzt man 33 ccm Dimethylsulfat zu einer h. Lsg. von 20 g Gallacetophenon und 20 g KOH in 30 ccm W., wartet, bis die heftige Rk. vorüber ist, fügt dann 5 g KOH, in wenig W. gel., und 8 ccm Dimethylsulfat hinzu, übersättigt mit NaOH und äthert aus. Öl; Kp_{19}. 174°. — Trägt man in eine Lsg. von 2 g Gallacetophenontrimethyläther in 9 ccm Essigester 0,7 g Na ein, so bildet sich in heftiger Rk. eine gelbe M., welche mit verd. Essigsäure das *2,3,4-Trimethoxybenzoylaceton*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, ergibt Blättchen aus verd. A.; F. 65°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Durch kurzes Kochen mit HJ geht dieses β-Diketon in das *3,4-Dimethoxy-β-methylchromon* nebenstehender Formel über. Nadelbüschel aus W., die lufttrocken 1 Mol. H_2O enthalten und wasserfrei bei 102° schm. — Wird durch Einw. von HJ entmethyliert; das *3,4-Dioxy-β-methylchromon*, $C_{10}H_8O_4$, kristallisiert aus Wasser in glänzenden Nadeln, die bei 100° $^1/_2$ Mol. Kristallw. verlieren und dann bei 243° schm.; in NaOH mit intensiv gelber Farbe l.; färbt die SCHEUERschen Beizen schwach an; die alkoh. Lsg. gibt eine grüne $FeCl_3$-Rk.; konz. H_2SO_4 färbt die Kriställchen gelb und l. sie mit grünlichgelber Nuance; mit CH_3J + alkoh. KOH bildet sich der Dimethyläther vom F. 102°. — 3,4-Diacetoxy-β-methylchromon, $C_{14}H_{12}O_6$. Nadeln aus verd. A.; F. 120°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2191—93. 11/7. [16/6.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.



Maurice François, *Über einige Verbindungen des Goldchlorids mit Pyridin*. Auſser der bis jetzt allein bekannten Goldchlorid-Pyridinverb., $C_5H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, dunkelgelbe Nadeln, F. 304°, existieren noch einige weitere. Das eben erwähnte n. Chloraurat verliert beim Aufkochen seiner wss. Lsg. oder durch längere Einw. von k. W. seine HCl und geht in die Verb. $C_5H_5N \cdot AuCl_3$, blaſsgelbe mkr. Tafeln, über. Die Abspaltung von HCl vollzieht sich hier also weit leichter, wie bei der ANDERSONschen Rk. (Übergang des Pyridinchloroplatinats in das Platinopyridylammonium.) Man erhält die gleiche Verb. in amorpher Form, wenn man eine wss. Pyridinlsg. mit einer unzureichenden Menge $AuCl_3$-Lsg. fällt und den Nd. sofort abfiltriert. Bringt man die Verb. $C_5H_5N \cdot AuCl_3$ mit verd. HCl, besser noch mit $AuCl_3$ und verd. HCl zusammen, so wird sie in das n. Chloraurat zurückverwandelt. — Trockenes $AuCl_3$ löst sich in h. überschüssigem, trocknem Pyridin auf u. aus der Lsg. scheidet sich beim Erkalten die Verb. $(C_5H_5N)_2AuCl_3$ in orangeroten Kristallen ab, die bei 100° unter Pyridinverlust in amorphes $C_5H_5N \cdot AuCl_3$, beim Erhitzen mit $AuCl_3$ und verd. HCl in $C_5H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ übergehen. Ist das Pyridin nicht völlig trocken, so entstehen gelbe Tafeln des Hydrats $(C_5H_5N)_2AuCl_3 \cdot H_2O$. Das gleiche Hydrat erhält

man in Form voluminöser, gelber Kristalle, wenn man das n. Chloraurat, $C_5H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, in 10%ig. wss. Pyridinlsg. h. löst und die Lsg. erkalten läfst. Geht wie das Anhydrid bei 100° in die Verb. $C_5H_5N \cdot AuCl_3$, in Ggw. von $AuCl_3$ und verd. HCl in das n. Chloraurat über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1557—59. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

M. Greshoff, *Über Alkaloidverbindungen mit Ferrocyan-, Ferricyan-, Rhodan- und Nitroprussidwasserstoff.* Es wurde das Verhalten einer grofsen Anzahl von Alkaloiden gegen 10%ig. Lsgg. von Nitroprussidnatrium, Ferrocyankalium, Ferricyankalium u. Rhodankalium untersucht, wobei oft wl. Ndd. erhalten werden. Rein dargestellt u. analysiert wurden die folgenden Salze: *Ferrocyanpapaverin*, $C_{20}H_{21}O_4N \cdot H_4Fe(CN)_6 + 5H_2O$; *Nitroprussidstrychnin*, $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 \cdot H_2FeNO(CN)_5$, Kristalle aus W. oder verd. A., die beim Erhitzen bis auf 250° sich nicht verändern und darauf ohne zu schm. verkohlen, l. bei 15° in 1000 Tln. W. u. in 1500 Tln. 95%ig. A., l. in 50 Tln. sd. W., wl. in absol. A.; *Nitroprussidbrucin*, $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2H_2Fe NO(CN)_5 + 5H_2O$, gelbbraune Kristalle aus h. W., die bei ca. 200°, ohne zu schm., verkohlen, l. in 5 Tln. sd. W., in 1350 Tln. W. von 15°, in 1000 Tln. 95%ig. A. von 15° und in 700 Tln. absol. A. von 15°; *Nitroprussidchinin*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2H_2Fe NO(CN)_5$, hellbraune Nadeln aus sd. W. oder blafsgranatrote Kristalle aus A., Zersetzungspunkt ca. 195°; *Nitroprussidchinidin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2FeNO(CN)_5 + 2H_2O$, hellbraune Nadeln aus sd. W. oder harte, braunrote Kristalle aus A., Zersetzungspunkt ca. 190°. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 541—52. 4/7. Harlem. Lab. des Kolonialmuseums.) HENLE.

Emil Reifs, *Der Brechungskoeffizient der Eiweifskörper des Blutserums.* Zwecks Differenzierung der Bluteiweifskörper hat Vf. mit Hilfe des PULFRICHschen Eintauchrefraktometers die Brechungskoeffizienten an möglichst reinem Material bestimmt. Für Lsgg. von 1% ergab sich der Brechungsexponent n_D wie folgt:

Euglobulin	Pseudoglobulin I.	Pseudoglobulin II.	Kristallis. Albumin	Amorphes Albumin	Gesamteiweifs
0,00230	0,00224	0,00230	0,00201	0,00183	0,00172

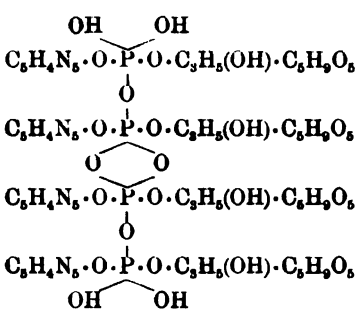
Der merkwürdige Befund, dafs dem Gesamteiweifs (Serum) ein geringeres Brechungsvermögen zukommt als den einzelnen Proteïnfraktionen, entzieht sich zur Zeit der Erklärung. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **4**. 150—54. 17/7. Strafsburg. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

Ivar Bang und **C. A. Raaschou**, *Über die Darstellung der Guanylsäure.* Vf. hat früher die Guanylsäure als Bestandteil des Pankreasnukleoproteïds erkannt (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 133; **31**. 411; C. **98**. II. 1210; **1901**. I. 748); die damals nur minimale Ausbeute ist folgendermafsen sehr erheblich gesteigert. Während Ausfällung der Guanylsäure als Schwermetallsalze und Regeneration aus letzteren wegen der Empfindlichkeit gegen H_2S nicht zum Ziele führt, gelingt die Isolierung leicht nach folgendem Verf.: 1—1,2 kg Ochsenpankreas werden zerkleinert u. mit 2 l NaOH von 1% angerührt. Nach 24 Stdn. erwärmt man bis zur Dünnflüssigkeit und versetzt mit Essigsäure bis zur sauren Rk. Der entstandene zähe Nd. wird 1—2mal mit W. ausgekocht, das gesamte Kolat (5—6 l) mit NH_3 schwach alkalisiert und auf 300 ccm eingeengt. Die noch heifse Fl. wird mit 3 Vol. A. versetzt. Der entstandene reichliche Nd. wird nach dem Erkalten abfiltriert, in W. gel. u. wieder mit A. gefällt. Nach Behandlung mit A.-Ä. erhält man so 2,0—3,5 g reine Guanylsäure pro kg roher Pankreasdrüse.

Diese S. ist ll. in H_2O und wird weder durch Essigsäure, noch Mineralsäuren gefällt; dadurch ist sie von der gewöhnlichen, früher erhaltenen Guanylsäure (l. c.)

verschieden. Gleich dieser liefert sie bei der Hydrolyse reichlich Pentose, Guanin, Phosphorsäure und Glycerin. Die quantitative Best. dieser Spaltungsprodd., sowie die Analyse führen zur Formel $C_{52}H_{80}N_{20}P_4O_{40}$. Die Hydrolyse ergibt:

$$C_{52}H_{80}N_{20}P_4O_{40} + 12H_2O = 4[C_5H_5N_5O + C_5H_{10}O_5 + C_3H_5(OH)_3 + H_3PO_4];$$



unter Zugrundelegung nebenstehender Konstitutionsformel ergibt sich, daſs die neue Substanz eine Glycerin- und eine Pentosegruppe mehr erhält, als die alte Guanylsäure. Diese α-S. geht — wie die Vff. zeigen konnten — durch Kochen mit KOH von 2% in die alte β-S. über. Übrigens kann man durch weitere Alkaliwirkung noch mehrere Reste der Guanylsäure entziehen. Schlieſslich stellen die Vff. Überlegungen an, die zeigen, daſs kaum alle im Pankreas vorhandene Pentose = l-Xylose (Neuberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1467; C. **1901**. I. 1159) an Guanylsäure gebunden ist, sondern daſs vielleicht noch andere furfurolliefernde Bestandteile in diesem Organ sich finden. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **4**. 175—81. 17/7. Lund [Schweden]. Physiolog.-chem. Lab.)

Neuberg.

Physiologische Chemie.

A. W. van der Haar, *Vorläufige Untersuchung von Pohon Bergedeg oder Pohon Belegedeg.* Pohon Bergedeg ist ein indischer Baum, dessen Rinde zum Betäuben und Einfangen von Fischen verwandt wird. Die runzeligen und mit scharfen Stacheln versehenen Zweige bestehen aus einem kräftig entwickelten Holzteil und einer dünnen, hellbraunen Rinde; es handelt sich vermutlich um die Zweige von Zanthoxylum scandens Bl., Familie der Rutaceen. Holz u. Rinde wurden gesondert untersucht; in dem Holz wurden aufgefunden ein Alkaloid, welches ein gut kristallisierendes Chlorhydrat liefert, eine oder mehrere N- und S-freie, in Aceton und $(NH_4)_2CO_3$ l., in W. unl. SS., eine oder mehrere N- u. S-freie, in Aceton u. Na_2CO_3 l., in W. u. $(NH_4)_2CO_3$ unl. SS., ein oder mehrere N- u. S-freie, in W. u. Alkalien l., in Aceton unl. SS.; in der Rinde sind wahrscheinlich dasselbe Alkaloid u. dieselben in W. u. Alkalien l., in Aceton unl. SS. enthalten wie in dem Holz, und ferner ein höherer aliphatischer Alkohol vom F. 60°, der ein bei 48° schm. Acetat liefert. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 468—74. 13/6. [Mai.] Utrecht. Pharm.-chem. Lab. d. Reichsuniv.)

Henle.

G. André, *Vergleich der Ernährungserscheinungen bei den Pflanzen mit und ohne Kotyledonen.* (Fortsetzung von S. 212.) Vf. vervollständigt seine Unterss. dadurch, daſs er die Schwankungen des Gehalts an Kali und organischer Substanz (l. Kohlehydrate, verzuckerbare Kohlehydrate und Zellulose) bei beiden Pflanzenreihen verfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1571—73. [22/6.*].)

Düsterbehn.

E. Charabot und **A. Hébert**, *Einfluſs der Natur der äuſseren Umgebung auf den Wassergehalt der Pflanze.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 612—19. 20/6. — C. **1903**. I. 528.)

Düsterbehn.

Maurice Nicloux, *Über den Glyceringehalt des Blutes im Hungerzustand und während der Verdauung von Fetten.* Mit Hilfe der kürzlich (C. r. d. l'Acad. des

sciences **136**. 559; C. **1903**. I. 11) vom Vf. angegebenen Methode zur Best. des Glycerins im Blute liefs sich feststellen, dafs der Glyceringehalt des Blutes von Hunden im Hungerzustande ebenso grofs (2,2—2,4%) ist, wie während der Verdauung von Fetten (1,9—2,5%). (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1576—77. 1/7. [22/6.*].) BURIAN.

Ivar Bang, *Chemische Untersuchungen der lymphatischen Organe.* Die Eiweifskörper der Thymus sind bisher von LILIENFELD, BANG, HUISKAMP u. MALENGREAN mit sehr verschiedenen Ergebnissen untersucht worden. Der Aufklärung der bestehenden Widersprüche dienen Vfs. Verss. 1. Nukleoproteïd der Thymus wird durch Extraktion des zerkleinerten Organs mit NaCl-Lsg. von 0,9% und vorsichtige Fällung des Auszuges mit Essigsäure dargestellt. Es hat eine sich HUISKAMPs Daten nähernde Zus.: C = 49,50; H = 6,35; N = 16,51; P = 1,12 und 2,36% Asche. Es zeigte sich, dafs Essigsäure kein indifferentes Fällungsmittel für Nukleoproteïde ist, die in einen in Alkali ll. und wl. Anteil zerlegt werden. Durch HCl von 0,3% wird das Nukleoproteïd zum Teil gelöst. Der l. Teil wird durch NH_3 bei neutraler und selbst schwach saurer Rk. ausgefällt und kann deshalb kein Histon sein, da dieses erst bei alkal. Rk. niedergeschlagen wird. Der in HCl unl. Teil ist ein Nukleïn, das P und Purinbasen, aber keine Pentosengruppe enthält; die B. einer Nukleïnsäure konnte nicht nachgewiesen werden. 2. Das sogenannte Nukleohiston gewinnt Vf. durch zwei- bis dreimalige Extraktion der Drüse mit der doppelten bis dreifachen Menge W. oder NaCl-Lsg. von 0,9%; die nach 48-stündigem Stehen abgeheberte und zentrifugierte Lsg. filtriert glatt und gibt mit $CaCl_2$ in einer Menge von 0,2—0,3% eine voluminöse Fällung. Aus dieser wird durch NaCl-Lsg. von 5—10% die histonartige Verb. ausgezogen, d. h. es wird die unl. Kalkverb. in ein ll. Na-Salz verwandelt. Letzteres fällt bei der Dialyse des NaCl-Extrakts aus und erwies sich als Na-Verb. von nukleïnsaurem Histon. Eigentümlich ist das Verhalten der letzteren zu Salzen; NaCl-Lsg. von 15—30% spaltet die Verb., während Lsgg. bis 1% Gehalt die ursprüngliche Verb. ausfällen, Ammoniumsulfat fällt stets die unveränderte Substanz, $MgSO_4$ erzeugt überhaupt keinen Nd. Die Deutung dieser Salzwirkung ist nicht leicht. Durch Alkalien und NH_3 wird das nukleïnsaure Histon in die Komponenten gespalten, und zwar wird bei genügender Konzentration das Histon ausgefällt; bei Anwendung von Kalk- oder Barytw. wird dagegen die Nukleïnsäure ausgefällt und das Histon in Lsg. gehalten. Mineralsäuren spalten gleichfalls das nukleïnsaure Histon, doch kann dieses durch sehr vorsichtigen Säurezusatz aus den Alkalisalzen ausgefällt werden. Nukleïnsaures Histonalkali kann aus NaCl-Lsg. von 2% durch A. gefällt werden. Der Nd. ist in NaCl-Lsg. wieder ll., wird aber durch Behandlung mit Ä. unl. In der Thymus ist die Verb. wahrscheinlich als K-Salz zugegen; die Histonnukleïnate koagulieren bei NaCl-Ggw. in der Siedehitze; sie geben die Biuretrk., MILLONs Reagens erzeugt in der Kälte einen weifsen Nd. und beim Kochen Rotfärbung. Auf Grund dieser Erfahrungen läfst sich die Darstellung des nukleïnsauren Histons folgendermafsen vereinfachen. Der $CaCl_2$-Nd. wird zentrifugiert, in A. suspendiert und von neuem zentrifugiert, mit NaCl-Lsg. verrieben und nunmehr durch Wasserzusatz Na-Histonnukleïnat ausgefällt. Das durch mehrfache Umfällung gereinigte und mit A.-Ä. behandelte Ca-Salz hat die Zus. $C_{265}H_{390}N_{84}SP_{12}O_{114}Ca_2$, d. h. ein Mol.-Gew. von mindestens 6974. Das nach diesen einwandsfreien Methoden erhaltene Material übertrifft an Reinheit die Präparate aller früheren Autoren. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **4**. 115—38. 17/7. Physiolog.-chem. Lab. Lund [Schweden].) NEUBERG.

Alexander Ellinger und **Max Gentzen**, *Tryptophan, eine Vorstufe des Indols bei der Eiweifsfäulnis. Vorläufige Mitteilung.* Während alle älteren Autoren be-

kanntlich die Entstehung des Indikans im Tierkörper auf Bakterieneinw. zurückführen, haben BLUMENTHAL und seine Mitarbeiter jüngst eine B. desselben durch Zellzerfall ohne Mitwirkung von Mikroorganismen angenommen und hierfür auch das bei tryptischer Verdauung von Proteïnstoffen entstehende Tryptophan (= Skatolaminoessigsäure oder Indolaminopropionsäure) in Betracht gezogen. Die Vff. zeigen in einer Reihe sorgfältiger Verss., daſs bei subkutaner Injektion von Tryptophan kein Indoxyl ausgeschieden wird; wird dagegen die Substanz unter aseptischen Kautelen direkt in den Dünndarm des Kaninchens gebracht, so entsteht durch Fäulnis aus ihr reichlich in den Harn übertretendes Indoxyl. Demnach ist Tryptophan eine, vielleicht die Vorstufe des Indols bei der Eiweiſsfäulnis. Das Fehlen von Skatolfarbstoff im Harn deuten die Vff. zu Gunsten der Auffassung des Tryptophans als Indolaminopropionsäure. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **4**. 171—74. 17/7. Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. medizin. Chem. u. experimentelle Pharmakologie.) NEUBERG.

Eugen Schlesinger, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der autolytischen Prozesse von physiologischen und pathologischen Verhältnissen.* Die wiederholt gemachte Beobachtung einer Beeinflussung der Autodigestion durch Alter, Ernährungszustand und individuelle Verschiedenheiten hat Vf. veranlaſst, diese Verhältnisse bei der antiseptischen Analyse genauer zu untersuchen. Als Maſs der Wirkungsintensität des Fermentes diente die Zunahme der nicht koagulabelen N-haltigen Substanzen am Ende des Prozesses gegenüber deren Menge im frischen Organ. Am möglichst frisch verarbeiteten Leichenmatrial wurde folgendes konstatiert: Bei neugeborenen Kaninchen verlaufen autolytische Prozesse am energischsten, sie sind in der ersten Lebenswoche noch erheblich und klingen allmählich ab. Bei einmonatlichen Tieren zeigt sich kein Unterschied gegenüber erwachsenen. Auch Säuglinge unterscheiden sich in dieser Richtung nicht vom zweiten Monat ab von älteren Kindern. Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Autolyse vom Körpergewicht, derart, daſs, je stärker die Atrophie, desto geringer die Autodigestion ist. Spezielle Krankheiten beeinflussen gleichfalls den Verlauf der Autolyse, und zwar in steigendem Maſse Gehirnhautentzündung, Herzfehler, Respirationsstörungen und durch Gastroenteritis bedingte Krankheiten. Ein Parallelismus zwischen Autolyse und morphologischen Veränderungen besteht nicht. Bei intrauterin abgestorbenen menschlichen Föten läſst sich deutlich der Beginn der Autodigestion in utero nachweisen, desgleichen zeigt sich, daſs in der Zeit zwischen Tod u. Sektion bereits in der Leiche die Autolyse einsetzt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 87—114. 17/7. Straſsburg. Physiolog. Chem. Institut.) NEUBERG.

E. Bataillon, *Experimentelle parthenogenetische Teilung bei den Eiern von Petromyzon Planeri.* Vf. hat an unbefruchteten Eiern der Lamprete (Neunauge) festgellt, daſs die Parthenogese am leichtesten eintritt, wenn man die ersteren mit der entwicklungsauslösenden Salz- oder Zuckerlsg. von der schwächsten noch wirksamen Konzentration (z. B. 5—6%iger Zuckerlsg.) dauernd in Kontakt läſst. Näheres im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 79—80. 16/7. [6/7.*].) BURIAN.

Maurice Nicloux, *Intravenöse Glycerininjektion: Bestimmung des Glycerins im Blut; Ausscheidung durch den Harn.* Nach Einspritzung von Glycerin in den Blutkreislauf von Kaninchen und Hunden nimmt der Glyceringehalt des Blutes vorübergehend zu; er sinkt jedoch sehr schnell wieder ab und ist nach 2 Stdn. zur Norm zurückgekehrt. Im Harn finden sich nach der Injektion erhebliche Glycerinmengen; der prozentische Glyceringehalt des Harnes ist weit höher als der des Blutes, die Niere besitzt also ein ausgesprochenes Selektionsvermögen für das

Glycerin. — Zur *Best. des Glycerins im Harn* bediente sich Vf. eines ähnlichen Verf., wie es von ihm für das Blut ausgearbeitet worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 70—73. 16/7. [6/7.*].) BURIAN.

M. Bial und **F. O. Huber**, *Zur Frage der Glucuronsäureausscheidung.* Die Abhandlung bildet eine Erwiderung auf die von P. MAYER erhobenen Einwürfe (Berl. klin. Wchschr. **40**. 292; C. **1903**. I. 1151) u. gipfelt in den Schlüssen, daſs die Kritik desselben nicht geeignet sei, die von den Vff. früher vorgelegten Gegenverss. zu widerlegen, und daſs auch MAYERs Verf. der Urinunters. nicht im stande sei, Glucuronsäurevermehrung sicherzustellen. (Berl. klin. Wchschr. **40**. 405—9. I. Med. Univ.-Klin. Berlin.) PROSKAUER.

Felix Reach, *Zur Kenntnis der Verdauungs- und Resorptionsvorgänge im Magen.* E. ZUNTZ fand (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 339; C. **1903**. I. 410) im Magen von Hunden von verabreichtem gekochten Fleisch mit groſser Regelmäſsigkeit 90% des nicht koagulabelen N als Albumosen wieder. Dieses Resultat kann dadurch zu erklären sein, daſs die B. einer Verdauungslsg. von 90% Albumosen-N überhaupt den im Magen erreichbaren Verdauungsgrad darstellt, oder daſs durch Resorption die Prodd. fortgeschrittener Verdauung bis auf einen Rest von 10% immer fortgeschafft werden. Vf. hat zur Entscheidung dieser Frage Versuche an beiderseitig unterbundenen Magen angestellt, der mittelgroſsen Hunden zwei Stunden nach Fütterung mit gekochtem Fleisch entnommen u. noch 4 Stunden in einer feuchten Kammer bei 38° gehalten wurde. Bei dieser Versuchsanordnung kann ein Transport resorbierten Materials nicht erfolgen, u. es ergab sich, daſs die Verhältnisse in vivo nicht durch eine Fermentbeschränkung ihren Grund haben, sondern durch selektive Resorption zu stande kommen. Vf. weist noch darauf hin, daſs Unterschiede bei künstlicher und natürlicher Verdauung durch das Fehlen des „Pseudopepsins" im ersten Falle bedingt sein können. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 139—44. 17/7. Straſsburg. Physiolog. Chem. Instit.) NEUBERG.

Victor Henri und **Larguier des Bancels**, *Gesetz der Einwirkung des Trypsins auf die Gelatine.* II. (vgl. S. 130.) In Fortführung ihrer (mittels Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Verdauungsgemischen ausgeführten) Unterss. über die Geschwindigkeit der Trypsinwirkung zeigen Vff.: 1. daſs die Wirksamkeit des Enzyms nach einstündiger Verdauung unverändert ist; 2. daſs die Prodd. der länger fortgesetzten Verdauung die Einw. des Trypsins auf die Gelatine verzögern; 3. endlich, daſs das Gesetz der Trypsinwirkung durch den folgenden logarithmischen Ausdruck: $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ gegeben ist. Es bestehen also beim Trypsin analoge Verhältnisse wie bei den Kohlehydratfermenten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1581—82. 1/7. [22/6.*].) BURIAN.

Medizinische Chemie.

Emil Abderhalden, *Familiäre Cystindiathese.* Vf. hat in ihm vom pathologischen Anatomen übergebenen Organen (Milz), die sich bei der Sektion als vollständig infiltriert mit Cystinkristallen gezeigt hatten, diese Substanz durch Verwandlung in die Naphtalinsulfoverbindung sicher nachweisen können. Von Interesse ist, daſs mehrere Familienmitglieder des $21^1/_2$ Monate alten Knaben mit der gleichen Anomalie behaftet sind; zwei Geschwister starben unter gleichen Erscheinungen im jugendlichen Alter; zwei lebende Geschwister, sowie Vater und Groſsvater leiden an Cystinurie.

Die Naphtalinsulfoverbindung, $C_{26}H_{24}S_4N_2O_8$, wird nach dem Verf. von E. FISCHER u. BERGELL (Ber. Deutsch. chem. Ges. **35**. 17; C. **1902**. II. 1469) dargestellt; F. 214° (unkorr.), ein Präparat aus Cystin eines Cystinsteins schmolz etwas höher. (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 557—61. 19/6. [15/5.] Berlin. I. chemisches Instit. d. Univ.) NEUBERG.

N. Schoorl, *Eine mikrochemische Untersuchung.* In einem nur 7 mg schweren Blasensteinchen gelang es, durch die mikrochemische Analyse innerhalb einer Stunde Oxalsäure, Harnsäure u. Ca-Phosphat nachzuweisen, u. noch reichlich die Hälfte des verwandten Steinchens konnte zurückgegeben werden. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 491—92. 20/6. Amsterdam.) HENLE.

J. Hertkorn, *Über die giftigen Eigenschaften des chinesischen Holzöls.* Holzöl verursacht, auf wunde Hautstellen gebracht, sehr schwere Abscesse und Eiterungen Um so auffälliger ist es, daſs Holzöl zu kosmetischen Präparaten, z. B. zu einer Lippenpomade, Verwendung findet und hierauf sogar Patente genommen worden sind. Eine derartige Verwendung sollte gesetzlich verboten werden. (Chem.-Ztg. **27**. 635. 24/6.) WOY.

E. Schmidt, *Einwirkung von rohem Filicin bei Taenia solium. Neue Beobachtungen.* Vf. hatte früher das Gemenge von Stoffen mit dem Charakter von SS. aus der Filixwurzel, das Rohfilicin, als das wirksame Agens für die Abtreibung des Bandwurmes angegeben, wenn es mit Ricinusöl allein oder mit Farnkrautöl und Kalomel verabfolgt wird. Neuere Beobachtungen mit diesem Präparate bestätigten jene Beobachtungen. Filicin und Kalomel allein hatte in einem Falle keine Wirkung; in drei Fällen wirkte Filicin, mit Farnkrautöl u. Kalomel zugleich gegeben, sicher. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 13—15. 1/7. [3/6.*].) PROSKAUER.

Oskar Schulz und **L. R. Müller**, *Klinische, physiologische und pathologisch-anatomische Untersuchungen an einem Fall von hochgradigem Ascites bei Pfortaderthrombose.* Die chemischen Unterss. ergaben, daſs die hier beobachtete Ascitesfl. in ihrem N-Gehalte bis zu einem gewissen Grade durch die Art der Ernährung beeinfluſst wurde; N-arme Kost setzte ihn herab, N-reiche erhöhte ihn. Der absolute Gehalt der Ascitesfl. an koagulierbarem Eiweiſs betrug, auf 25 l berechnet, bei eiweiſsreicher Kost (Milchdiät) 335 g, bei sehr eiweiſsarmer Kost nur halb so viel. Neben dem koagulierbaren Eiweiſs enthielt die Fl. nicht unbeträchtliche Mengen N-haltiger Extraktivstoffe, deren Natur vorläufig unbekannt ist; der N-Gehalt letzterer machte ca. $^1/_9$—$^1/_6$ des Gesamt-N aus. Harnstoff, Albumosen und Peptone waren in den von Vff. untersuchten Acitesfll. entweder nur in Spuren oder überhaupt nicht vorhanden; ihr Zuckergehalt betrug nie mehr als $^1/_{10}$%. (D. Arch. f. klin. Med. **76**. 543—603. 10/7. Med. Klin. u. physiol. Inst. Erlangen.) PROSK.

A. Kwisda, *Über medizinische Anwendungen der Hefe.* Vf. behandelt die Verwendung der Hefe als Nährmittel (Ovos, Sitogen, das BUCHNER-GRUBERsche Hefeeiweiſs) und als therapeutisches Mittel bei den verschiedensten Erkrankungen, wozu die Hefe zunächst im trockenen Zustande, dann als Hefedauerpräparat (Zymin) benutzt wird. Zur Therapie sind ferner empfohlen worden *Furunkulin*, ein schwer kontrollierbares Gemenge von trockner Hefe u. Mehl, das *Levurin*, bezw. *Levurinextrakt*, ebenfalls aus getrockneter Hefe bereitet. Statt der Hefe wurden zur innerlichen Darreichung lebende Zellen von Saccharomyces ellipsoideus von JAQUEMIN empfohlen; man hat auch Verss. gemacht, mittels Hefe andere Medikamente, wie As oder Fe, dem Organismus in wirksamer Form zuzuführen. Ein eisenhaltiges Nukleïnpräparat stellt SCHMOLL durch Züchten von Hefe auf eisenhaltigen Nähr-

böden und Verdauen der Hefe her. Ein anderes aus Hefe stammendes Nukleïnpräparat ist das *Nukleol*, welches Verbb. mit Metallen eingeht (Cuprol, Merkurol, Nargol, Ferrinol). (Z. Österr. Apoth.-V. **57**. I. 799—801. 11/7.) PROSKAUER.

Leo v. Zumbusch, *Über Reindarstellung und Entfärbung des Viscins.* Das von RIEHL in die dermatologische Therapie eingeführte Konstituens oder Vehikel für Medikamente ist intensiv grün gefärbt, verursacht Flecke auf der Wäsche und besitzt für viele einen widerwärtigen Geruch. Diese Nachteile beseitigt man, indem der rohe Vogelleim durch Kochen mit verd. Sodalsg., dann mit W. von Dextrin, Pflanzensäuren und anderen Verunreinigungen befreit wird; die M. wird in PAe. gel. u. filtriert. Die gewöhnlichen Bleichmittel reichten nicht aus, um das Chlorophyll zu entfernen, wohl aber gelang dies durch längere Einw. des direkten Sonnenlichtes auf die Lsg. in PAe. (Wien. klin. Wchschr. **16**. 560. Wien. Univ.-Inst. f. med. Chem. u. Dermatol.) PROSKAUER.

Leo Langstein, *Zur Kenntnis der Ochronose.* Die zuerst von R. VIRCHOW beobachtete Schwarzfärbung menschlicher Knorpel, die sogenannte „Ochronose", haben ALBRECHT u. ZEDAREK mit der Alkaptonurie in ursächlichen Zusammenhang bringen wollen, da in den bei der Sektion beobachteten Fällen während des Lebens Alkaptonurie bestanden hatte. Vf. konstatierte an einem solchen, ihm von v. HANSEMANN übergebenen Harn die Abwesenheit von Homogentisinsäure und Uroleucinsäure. Ein Zusammenhang zwischen Alkaptonurie und Ochronose ist deshalb wenig wahrscheinlich, u. letztere daher eine abnorme Pigmentbildung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 145—49. 17/7. Berlin. Patholog. Lab. des Krankenhauses Friedrichshain.) NEUBERG.

Analytische Chemie.

Max Silberberg, *Ein neues Eudiometer* (Fig. 7). Um die unbequeme Handhabung des beweglichen Niveaugefäßes zu umgehen, hat Vf. eine Bürette mit einem Mantelrohr umgeben, das am unteren Ende einen Hahn zum Ablassen der Sperrfl. trägt. Nach dem Einschieben der offenen Bürette in das gefüllte Mantelrohr u. Herst. der Verbindung mit dem Entw.-Gefäß, sowie andererseits nach beendigter Gas-Entw. wird die Fl. in der Bürette u. im Mantelrohr auf gleiches Niveau gestellt. Am oberen Ende des äußeren Rohres ist für starke Gas-Entw. noch ein Sicherheitsabfluß angebracht. Der App. wird von W. J. ROHRBECKs Nachf., Wien I., Kärntnerstr. 59 geliefert. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **6**. 591—92. Juni. Wien. Landw. bakteriol.- und Pflanzenschutzstation.) MACH.

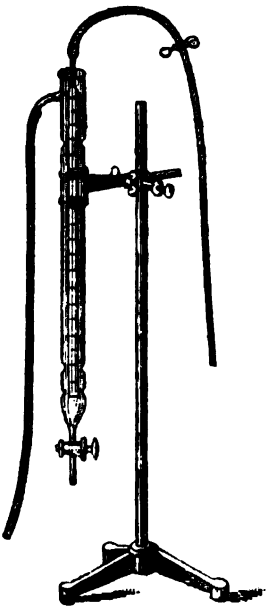


Fig. 7.

Fr. Sachs, *Sollen die chemischen Meßgefäße nach der alten Mohrschen Methode oder nach der neuen in Frankreich und Deutschland angenommenen offiziellen Methode graduiert werden?* Wie Vf. des näheren ausführt, haben die Bestrebungen zur Regelung der Aichung u. die in dieser Hin-

sicht gefafsten Beschlüsse nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt und vielfach zu Verwirrungen Anlafs gegeben. Der Vf. hält die Graduierung nach dem wahren Kubikzentimeter nicht für zweckmäfsig und auch nicht konsequent genug durchgeführt und unterbreitet daher eine Reihe von Vorschlägen zur Besserung der bestehenden Verhältnisse. Für den praktischen Gebrauch wäre eine Aichung nach der MOHRschen Methode, aber bei der Temperatur von 20° (für heifse Länder 30°) am geeignetsten, es wäre also das Volumen eines ccm dest. W. bei 20° und 760 mm Druck zu Grunde zu legen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 661—69. 9/7. Brüssel. Vortr. f. d. internat. Kongr. f. angew. Chem.) MACH.

Th. Schloesing père, *Über die mechanische Bodenanalyse.* Vf. hat versucht, durch Absitzenlassen des in W. verrührten, geeignet vorbehandelten und gesiebten Bodens in cylindrischen Gefäfsen eine Trennung der feinen Sande ihrer Gröfse nach und damit eine Klassifizierung zu erreichen. Unter gewissen Voraussetzungen bestehen, wie rechnerisch entwickelt wird, enge Beziehungen zwischen den Gewichten der einzelnen Kategorien, in die man die Sande nach der Gröfse teilen kann, u. den Gewichten der in gewissen Zeitintervallen entstehenden Bodensätze, Beziehungen, die namentlich dann einfach werden, wenn die Zeiträume (vom Beginn des Absitzens gerechnet) so gewählt werden, dafs sie sich wie die Potenzen von 2 verhalten. Die Voraussetzungen, unter denen dies stattfindet: völlige Bewegungsfreiheit des einzelnen Bodenelements in der Fl., gleichmäfsige Verteilung aller Elemente bei Beginn des Absitzens, absolute Ruhe der Fl. und Gleichförmigkeit der abwärts gerichteten Bewegungen, lassen sich, wie Vf. experimentell nachweist, erfüllen, wenn die natürlichen mineralischen und organischen Cemente des Bodens durch geeignete Behandlung (Lösen der kalkigen Verbb. und aufeinanderfolgendes Waschen mit stark verd. HNO_3 und schwach ammoniakalischem W.) beseitigt werden. Die verschiedenartigsten, so behandelten Böden lieferten, wenn von ihnen verschiedene Gewichtsmengen in der gleichen und gleich hoch stehenden Wassermenge verrührt wurden, in der gleichen Zeit Bodensätze, deren Gewichte in genau demselben Verhältnis standen wie die angewendeten Bodenmengen. Das Verhältnis änderte sich auch nicht, wenn die Höhe der Fl. proportional der Zeit des Absitzens verändert wird. Vf. schliefst hieraus, dafs die Bodenelemente sich in der Fl. nicht gegenseitig stören, und dafs ihre relativen Geschwindigkeiten gleichförmig sein müssen. Die gleichmäfsige Verteilung vor dem Absitzen ist durch energische Bewegung der Fl. leicht zu erreichen. Die Bewegungslosigkeit der Fl., die allerdings erst nach einer kurzen Periode, während der noch ein Rest von Bewegung vorhanden ist, eintritt, ist, wenn sie eingetreten ist, absolut; es bilden sich in der Fl. deutlich abgesetzte Schichten, die auch bei nicht ganz gleichbleibender Temperatur nicht gestört werden. In welcher Weise die einzelnen Bodensätze ohne Störung der ruhenden Flüssigkeit zu trennen sind, soll in einer 2. Abhandlung beschrieben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1608—13. [29/6.*].) MACH.

W. H. Jollymann, *Fortschritte in der bakteriologischen Untersuchung des Wassers.* Durch die Veröffentlichung von KOCH im Jahre 1893 über die Infektion des Elbewassers ist die bakteriologische Wasserunters. in ein ganz neues Stadium getreten. Die Schwierigkeit, den Bacillus typhorus zu isolieren, hat sehr dazu beigetragen, die Kenntnis der im W. vorkommenden Bakterienarten zu vertiefen. KOCHs Nährgelatine als Nährboden hat sich jedoch, falls es galt, die Zahl der in W. vorhandenen Bakterien zu bestimmen, nicht sonderlich bewährt, sie ist dagegen vortrefflich geeignet, Verunreinigungen eines sonst bakterienarmen W. aufzudecken. Bei Verwendung einer 10%igen Lsg. von Gelatine in dest. W., welche gegen Lakmus neutral gestellt ist, werden vielfach mit demselben W. ganz erheblich mehr Bak-

terien zur Zählung gebracht, in einem Falle 3808 gegen 111 pro ccm. Die Benutzung beider Nährböden nebeneinander ist sehr empfehlenswert. Ein weiteres Hilfsmittel zur Beurteilung ist die Bestimmung der nitrifizierenden Bakterien, ebenso die Feststellung, wie sich nach 24 stündigem Stehenlassen der Wasserprobe bei Bruttemperatur die Zahl der Bakterien vermehrt hat.

Was nun die Art der Bakterien anbetrifft, so hat Bacterium coli die meiste Beachtung gefunden, sein diagnostischer Wert ist nunmehr unbestritten. 4 der zu seinem Nachweis empfohlenen Verff. unterzieht Vf. einer besonderen Kritik, die Carbolmethode von WIDAL und CHANTERNESSE in der PARIETTIschen Modifikation, die Methode von HANTER und SAVAGE, die Taurocholatagar-Methode von MAC CONKEY und die Methode von PAKES. Die letzte Methode, bei welcher Fleischbrühe mit 2% Glucose und 0,4% Na-Formiat in Anwendung kommt, ist besonders empfehlenswert, da sie gleichzeitig Streptokokken vorzüglich zu erkennen gestattet. Die Unterss. von KLEIN über den Bacillus enteritidis sporogenes sind von grofsem Werte. Da dessen Sporen aber fast unbegrenzt haltbar sind, so kann dieser Bacillus womöglich noch nachweisbar sein, wenn eine stattgehabte Verunreinigung längst nicht mehr gefährlich ist. Ob Streptokokken stets als ein Zeichen stattgehabter Verunreinigung aufzufassen sind, ist noch nicht entschieden. RIDEAL hat sie mehrfach in Tiefbrunnen unzweifelhafter Reinheit gefunden. Zum Schlufs führt Vf. einen Fall vor, bei welchem durch Auffinden von Streptokokken ein Brunnen verdächtig wurde, und die Ortsbesichtigung tatsächlich einen geringen seitlichen Zutritt verunreinigten Wassers feststellte. Bei Beurteilung der Genufsfähigkeit eines W. gibt Vf. der bakteriologischen Unters. vor der chemischen den Vorzug. (The Analyst **28**. 169—76. Juni. [1/4.*].) WOY.

Giraud, *Eigenschaften des Phenolphtaleïns in Gegenwart von Alkalibicarbonaten und -carbonaten.* Vf. verbrauchte beim Titrieren von Sodalsgg. in Ggw. von Phenolphtaleïn genau die Hälfte von n. H_2SO_4, wie in Ggw. von Tropäolin. Weiter beobachtete Vf., dafs die rote Farbe der mit Phenolphtaleïn versetzten Sodalsg. oder sodahaltigen Bicarbonatlsg. beim Einleiten von CO_2 verschwand. Phenolphtaleïn rötet sich also in Ggw. von Alkalicarbonaten und wird farblos in Ggw. der korrespondierenden Bicarbonate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 594. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Clarence A. Seyler, *Zur Schwefelbestimmung in Roheisen.* Bei der Methode, den Schwefel des Eisens durch S. als H_2S auszutreiben, erhält man bekanntlich zu wenig Schwefel. DOUGHERTY hat (Chem. News **86**. 28; C. **1902**. II. 664) angegeben, dafs man nach ¼ stündigem Erhitzen der mit Filterpapier bedeckten Proben in einem Porzellantiegel in voller Bunsenflamme mit der H_2S-Methode wesentlich bessere Resultate erhält. Vf. bestätigt die günstige Wirkung des vorherigen Glühens. Zur Lsg. mufs aber eine starke HCl, D. 116, angewendet werden. Als Absorptionsmittel ist KOH einer ammoniakal. Kadmiumlsg. vorzuziehen, sofern ein Kühler verwendet wird, gibt aber auch zu niedrige Werte. Sicherer ist Absorption durch Bromlsg. im LEDEBURschen Rohre. Richtige Resultate erhält man, wenn man die durch starke HCl entwickelten Gase mit einem H-Strome durch ein glühendes Rohr hindurch gehen läfst.

In einem Falle gab die H_2S-Methode ohne vorheriges Glühen 0,154 und 0,151% S, nach dem Glühen 0,184% und 0,187%. Die Oxydationsmethode nach BLAIR und BAMBER gab 0,183%, mit Durchleiten der Gase durch ein glühendes Rohr 0,187% S. (The Analyst **28**. 97—101. April 1903. [3/12. 1902.*].) WOY.

W. F. Sutherst, *Bestimmung der nutzbaren Phosphorsäure in Düngemitteln.* DYER hat gefunden, dafs die in Pflanzenwurzeln enthaltene S. etwa einer 1%ig-

Citronensäurelsg. an Stärke gleichkommt, aber durch verschiedene Pflanzensäuren und organisch saure Salze bedingt ist. In Anbetracht dessen hat Vf. je 1 g verschiedene Phosphatdünger mit 100 ccm einer Lsg. von Kaliumdioxalat u. -dimalat, deren freie S. = einer 1%igen Citronensäurelsg. war, 48 Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Bei Weinstein waren zur Erreichung dieser Stärke 300 ccm W. zur Lsg. nötig. Darauf wurde die Lsg. filtriert und im halben Vol. die gel. P_2O_5 nach der Molybdänmethode bestimmt. Es wurde gelöst aus:

	Basische Schlacke	Superphosphat	Präzipitat	Mineralphosphat
Gehalt an P_2O_5. %. . .	13,31	13,01	39,67	37,03
Durch K-Dioxalat. . . .	64,98%	99,53%	90,54%	53,71%
Durch K-Ditartrat . . .	62,58	99,69	90,73	37,30
Durch K-Dimalat	38,01	75,71	33,08	25,98
1%ig. Citronensäure. . . .	64,86	88,28	99,26	21,37

Diese Versuchsanordnung gleicht insofern noch nicht den Lösungsvorgängen im Boden, als hier die gelöste P_2O_5 sofort weggeführt wird, und stets eine neue Säuremenge zur Wirkung kommt. Behandelt man analog eine gewisse Menge des Düngemittels mit mehrfach erneuten Mengen des Lösungsmittels, z. B. 3 g Schlacke mit 300 ccm 1%ig. Citronensäurelsg., welche nach 48-stünd. Stehen dekantiert und durch ebensoviel neue Lsg. ersetzt wird, so zeigt es sich, dafs bei ersterer praktisch schon nach 5 Aufgüssen sämtliche P_2O_5 in Lsg. gegangen ist. Bei dem Mineralphosphat, in der Diskussion als Christmasphosphat genannt, waren nach acht Aufgüssen von 37% P_2O_5 26,7% in Lsg. gegangen. Vf. zieht hieraus den Schlufs, dafs von Düngemitteln die gesamte P_2O_5 für die Pflanzen nutzbar ist, jedoch ihre Lsg. sehr verschieden lange Zeit in Anspruch nimmt. (The Analyst **28**. 66—68. März 1903. [3/12.* 1902.].) Woy.

A. Kleine, *Mafsanalytische Arsenbestimmung.* Das nach dem Destillationsverf. erhaltene Schwefelarsen wird mit k. W. ausgewaschen, in NH_3 gel., das Filter mit heifsem W. ausgewaschen, zu der Lsg. 50 ccm ammoniakalkalische Kadmiumlsg. zugegeben, nach einiger Zeit filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach Stärkezusatz mit Jodlsg. (ib.) titriert. 1 ccm = 0,00156 g As. Bei der Dest. ist das Mitreifsen von Eisenchlorid möglichst zu vermeiden. Daher sind Destillationskolben von mindestens 750 ccm Inhalt zu verwenden. (Stahl u. Eisen **23**. 781. 1/7. Mühlheim a. d. Ruhr.) Woy.

T. E. Thorpe, *Die Bestimmung des Arsens in Brennmaterialien.* Das Verf. besteht darin, dafs man eine bekannte Gewichtamenge des fein pulverisierten Koks oder der Kohle im O-Strom verbrennt, die Verbrennungsprodd. durch einen passend eingerichteten Absorptionsapp. streichen läfst u. sowohl die absorbierte As-Menge bestimmt, wie auch die, welche in der Asche zurückbleibt. Die Best. des As in den Lsgg. kann mit Hilfe des Marshschen App. durch Vergleichung mit Probendd. oder besser mittels einer elektrolytischen Methode erfolgen, die Vf. demnächst beschreiben wird. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 182—83. 1/7. [17/6.*].) Henle.

St. Bogdan, *Anwendung des Bleisuperoxyds in der Analyse.* Eine wss. oder alkoh. Lsg. von H_2S wird, wie Vf. gefunden hat, durch überschüssiges, gepulvertes PbO_2 unter B. von PbS vom H_2S befreit. Ebenso wird eine Lsg. von Schwefelammon durch PbO_2 im Sinne der Gleichung: $2NH_4SH + PbO_2 = PbS + NH_4OH + S$ (wahrscheinlich ist die Rk. eine kompliziertere) völlig zers. Die Rk. verläuft nach den Beobachtungen von Vrazu unter starker Wärmeentw., die, wenn eine konz.

Schwefelammonlsg. auf einmal mit einem Überschufs von PbO_2 versetzt wird, zur Selbstentzündung führen kann. Dieses Verhalten des PbO_2 kann in der Analyse mit Vorteil zur Entfernung des Schwefelammons aus dem Filtrat der Schwefelammongruppe benutzt werden. Es genügt, die verd. wss. Lsg. mit überschüssigem, pulverisiertem PbO_2 einige Minuten auf dem Wasserbade zu erwärmen, um sie bis auf die letzte Spur vom H_2S zu befreien. Die Metalle der nächsten Gruppe, Ca, Ba, Sr, werden dabei nicht mit niedergeschlagen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 594—97. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Ernest A. Lewis, *Eine Verbesserung der Trennung von Zink und Nickel durch Schwefelwasserstoff in einer Gallussäure enthaltenden Lsg.* Die am besten schwefelsaure Lsg. der beiden Metalle, welche von diesen nicht mehr als je 0,6 g enthalten darf, versetzt man mit Sodalsg. bis zur eben bleibenden Fällung, löst diese durch einige Tropfen verd. H_2SO_4, gibt eine Lsg. von 2 g Gallussäure in W. zu und verd. auf etwa 300 ccm. Man leitet $^1/_2$ Stunde lang einen ziemlich starken Strom H_2S durch, filtriert, wäscht aus und wägt als ZnS. Zur Bestimmung des Nickels dampft man das Filtrat auf etwa 15 ccm ein, gibt 3,0 ccm konz. HNO_3 zu, kocht bis die Lsg. grün wird, gibt 1 ccm H_2SO_4 zu, dampft in einer Porzellanschale zur Trockne, glüht bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen, nimmt mit H_2SO_4-haltigem W. auf, filtriert, gibt 10 ccm konz. NH_3 und 3 g Ammoniumoxalat zu, verd. auf 300 ccm und elektrolysiert bei 40° mit 3 Bunsenelementen 3—4 Stunden lang.

Bei doppelter Fällung können auf diesem Wege selbst geringe Mengen Nickel ganz von Zink getrennt werden. Auf gleiche Weise läfst sich Zink quantitativ von Fe, Al und Mn trennen, während Co in geringer Menge mitfällt. (The Analyst **28**. 93—97. April 1903. [3/12. 1902.*].) WOY.

Bernardo Oddo, *Volumetrische Bestimmung des Kupfers mittels xanthogensauren Kaliums.* Vf. verwendet $^1/_{10}$-n. Lsg. von *xanthogensaurem Kali* und als Indikator *s-Diphenylcarbazid*, $CO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, das nach CAZENEUVE (Bull. Soc. Chim. Paris **23**. 592. 701; C. **1900**. II. 435. 782) mit Cu-Salzen Kupferdiphenylcarbazon, $CO(N:NC_6H_5)(N\overline{Cu \cdot N}CuC_6H_5)$, bildet, das durch seine Violettfärbung noch $^1/_{100\,000}$ von Cu zu erkennen gestattet. Die Lsgg. der Alkalisalze der Xanthogensäure geben bekanntlich mit den Lsgg. der Cu-Salze einen braunschwarzen Nd. (Formel I.), der sich alsbald in ein flockiges, gelbes Salz (Formel II.) verwandelt, gemäfs den Gleichungen:

$$2SC(OC_2H_5)SK + CuSO_4 = Cu[SC(OC_2H_5)S—]_2\,(I) + K_2SO_4$$
$$2Cu[SC(OC_2H_5)S—]_2 = 2SC(OC_2H_5)SCu\,(II) + [SC(OC_2H_5)S—]_2.$$

Hierauf gründet Vf. nun eine Bestimmungsmethode von Cu: Bei Zusatz von einer Cu-Salzlsg. zu einer Diphenylcarbazid enthaltenden Lsg. von Kaliumxanthogenat wird zunächst das ganze Xanthogenat als flockiger, gelber Nd. gefällt, und bei geringstem Überschufs des Cu-Salzes tritt statt der bereits bekannten Violettfärbung eine sehr deutlich ziegelrote Färbung auf, die besonders auch bei künstlichem Licht sichtbar ist. Zu der Best. selbst fügt Vf. einen Überschufs Xanthogenatlsg. zu der zu prüfenden Cu-Lsg., gibt die Diphenylcarbazidlsg. hinzu und bestimmt dann den Überschufs des Xanthogenats mit einer titrierten Kupfersalzlsg. bis zum Auftreten der ziegelroten Färbung. Die verwandten Lsgg. sind a. $^1/_{10}$-n. $CuSO_4$-Lsg., aus reinem Salz bereitet u. gewichtsanalytisch kontrolliert. b. Lsgg. von Kaliumxanthogenat. Dieselben werden wegen ihrer Unbeständigkeit zweckmäfsig immer empirisch dargestellt und mit der titrierten $CuSO_4$-Lsg. und s-Diphenylcarbazid titriert. c. Diphenylcarbazid, aus 1 Mol. Harnstoff und 2 Mol. Phenylhydrazin im Ölbade bei 150° bereitet, aus A. und W. fast weifses

Pulver, F. 168—169°, wurde vom Vf. in k. gesättigter 85%ig. alkoh. Lsg. benutzt, und zwar für 2—3 dg des zu analysierenden Cu-Salzes etwa 2 ccm der alkoh. Lsg., ohne daſs etwa ein groſser Überschuſs des Indikators störend wirkt. Zum Schluſs teilt Vf. die erhaltenen Zahlen bei der Best. von Kaliumxanthogenat, bezw. Kupfersulfat nach dieser Methode mit und stellt weitere Arbeiten in Aussicht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 435—39. 6/6. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Paul Nicolardot, *Über die Bestimmung des Vanadiums in den Legierungen.* I. Legierungen, die durch HCl leicht angegriffen werden: Man erhitzt 1 g der Legierung mit 5 ccm HCl (D. 1,17), verd. mit dem 5fachen Volum. W. oder nach CARNOT u. GOUTAL mit 5 g Kupferkaliumchlorid in einem mit einem Ventil verschlossenen Kolben, filtriert nach beendigter Einw. (2—3 Stunden) das zurückgebliebene metallische Vd ab, wäscht gründlich aus, um alles Fe zu entfernen, trocknet, glüht in einer tarierten Platinschale, verjagt die SiO_2 durch ein paar Tropfen HF, erhitzt auf 350° bis zum konstanten Gewicht und wägt die entstandene Vanadinsäure. Man überzeugt sich von der Abwesenheit des Fe dadurch, daſs man den Rückstand in möglichst wenig verd. H_2SO_4 löst u. die Lsg. unter gleichzeitigem Zusatz von NH_3 mit H_2S behandelt. — II. Legierungen, welche durch HCl schwer angegriffen werden: Man behandelt die Legierung mit HNO_3, entfernt das Cu durch Elektrolyse in salpetersaurer Lsg., dampft das Cu-freie Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand in einigen Tropfen verd. H_2SO_4, leitet in die Lsg. H_2S, setzt nach einigen Minuten unter fortgesetztem Einleiten des H_2S gerade soviel NH_3 zu, daſs das Fe, Al etc. gefällt wird, filtriert den Nd. rasch ab, bringt das in Lsg. befindliche Sulfovanadat zur Trockne und führt es durch Erhitzen auf 350° in Vanadinsäure über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1548—51. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Denigès, *Einige Reaktionen des Pinakolins und Pinakons.* In Übereinstimmung mit der Auffassung des Pinakolins als Keton von folgender Formel $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ gibt es, wie Vf. fand, mit dem Merkurisulfatreagens (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 963; C. **99**. I. 233) eine der Acetonverb. analoge Verb., zeigt ferner die LEGALsche Rk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 1058; C. **96**. II. 864) und bildet schlieſslich in alkoh. Lsg. mit Jod, bezw. Brom Jodoform, bezw. Bromoform. Pinakon gibt dagegen weder die Merkurisulfat-, noch die LEGALsche, noch in der Kälte die Jodoformrk. Dagegen entsteht bei der Einw. von Brom in alkal. Lsg. auf das Pinakon bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls Bromoform, und zwar deshalb, weil das Natriumhypobromit das Pinakon zuvor zu Aceton oxydiert: $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2 + NaOBr = 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + NaBr + H_2O$. Ebenso gibt das Pinakon in der Hitze aus gleichem Grunde die Jodoformrk. Es läſst sich daher das Pinakon leicht durch die oben erwähnten Rkk. ebenfalls nachweisen, wenn man es zuvor zu Pinakolin oxydiert. Zu diesem Zweck erhitzt man das Pinakon (etwa 0,5 g) mit der 10fachen Menge 10%ig. H_2SO_4 und destilliert das gebildete Pinakolin über. Es genügt auch schon, wenn man einige Körnchen Pinakon in 1—2 Tropfen H_2SO_4 löst, 1 Tropfen W. zusetzt, die Mischung zum Kochen erhitzt und darauf mit 1 ccm W. verdünnt. Ferner lassen sich sehr geringe Mengen von Pinakon dadurch nachweisen, daſs man letzteres durch $KMnO_4$ zu Aceton oxydiert und dieses mit Merkurisulfat behandelt. Einige mg des Prod. (nicht mehr als 20—25 mg) versetzt man mit 2 ccm W., 2 ccm Merkurisulfatreagens und auf je 2 mg Pinakon mit 1 Tropfen 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. und stellt das Röhrchen ins sd. Wasserbad. 30—40 Sekunden nach eingetretener Entfärbung entsteht der Nd. der Hg-Verb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3], **29**. 597—601. 20/6.) DÜSTERBEHN.

J. Aloy, *Fällung einiger Alkaloide durch Uraniumnitrat. Reaktion auf Morphin.*

In den Lagg. einer Reihe von Alkaloiden wird durch eine genau mit NH_3 neutralisierte, 5%ig. Lsg. von Urannitrat, $(NO_3)_2UO_2 \cdot 6H_2O$, ein gelber Nd. von der Zus. $U_2O_5H_2 + 2$ Alkaloid + aq. erzeugt. Diese Ndd. besitzen die allgemeinen Eigenschaften der Alkaliuranate, sind unl. in W. und A., anfangs amorph und erhalten z. T. mit der Zeit ein kristallinisches Aussehen. Die meisten Alkaloide lassen sich, wenn sie in wenig Lösungsmittel (W., A., Ä.) gel. sind, noch in einer Menge von 1/10 mg nachweisen. Bei verd. Lagg. entsteht zunächst eine Trübung, die allmählich die Form eines Nd. annimmt; befördert wird dieser Übergang durch eine Temperatur von 60—70°. Durch Alkalibicarbonat werden die Ndd. in Alkaloid und Alkaliuranat zerlegt. Gefällt werden durch die Uranlsg.: Pyridin, Narkotin, Papaverin, Kodeïn, Thebain, Narceïn, Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Strychnin, Brucin, Kokain, Pelletierin, Akonitin, Atropin, Cicutin. Nicht gefällt werden: Kaffeïn, Theobromin und Asparagin. Morphin und seine Salze geben allein von allen untersuchten Alkaloiden mit der verd. Urannitratlsg., wenn mehr als 5 mg Alkaloid vorhanden sind, eine lebhaft rote, bei schwächerem Alkaloidgehalt eine orangerote Färbung. — Das Urannitrat ist in verd. Lagg. ohne Wirkung auf die Salze und organischen Substanzen, es ist ferner in A., Ä. und den zur Alkaloidextraktion dienenden Fll. ll. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 610—11. 20/6.) DÜSTERBEHN.

J. Lewkowitsch, *Zur Bestimmung des Glycerin in Rohglycerin.* Während Vf. früher stets eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Acetin- und dem Dichromatverf. fand, mehren sich jetzt die Fälle, wo beide Methoden bei Rohglycerin Differenzen bis 4% geben. In solchen Fällen läfst das Dichromatverf. offenbar zu viel Glycerin finden. Erklärt dürfte diese Erscheinung dadurch werden, dafs infolge der gestiegenen Rohmaterialienpreise immer minderwertigeres Material verarbeitet wird, und alle oxydationsfähigen Verunreinigungen beim Dichromatverf. als Glycerin berechnet werden, während das Acetinverf. durch alle Verunreinigungen nicht alkoh. Natur unberührt bleibt.

Vf. empfiehlt seine frühere Arbeitsweise, 1 g oder 1 ccm des Rohglycerins zu reinigen, zu konzentrieren und dem Acetinverf. zu unterwerfen. Zu Informationszwecken dampft Vf. den A.-Ä.-Auszug von Rohglycerin auf dem Wasserbade ab, erhitzt den Rückstand schnell auf 150°, wägt ihn, verascht und wägt abermals. Die Differenz beider Wägungen gibt das Glycerin.

Das Verf. von CHAUMEIL (Bull. Soc. Chim. Paris **27**. 629; C. **1902**. II. 483), welches Jodsäure als Oxydationsmittel verwendet, hat dieselben Fehlerquellen, wie das Dichromatverf. Mit dem Verf. von VERLEY u. BÖLSING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3354; C. **1901**. II. 1223), ebenso dem von ZEISEL u. FANTO (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **5**. 729; C. **1902**. I. 1424) hat Vf. bisher sehr unbefriedigende Resultate gehabt. (The Analyst **28**. 104—9. April. [4/2.*].) WOY.

A. J. Wijnne, *Gehaltsbestimmung von Formalin.* Vf. hat vergleichende Unterss. angestellt mit der alten LEGLERschen Methode zur Gehaltsbest. des Formalins, mit der von ROMIJN angegebenen jodometrischen Methode und mit der neuen Methode von SCHIFF (Chem.-Ztg. **27**. 14; C. **1903**. I. 364); er kommt zu dem Schlufs, dafs die ROMIJNsche Methode die genaueste und bequemste ist. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 511—18. 27/6. Rotterdam. Lab. der Gemeindeapotheke.) HENLE.

Sidney Harvey, *Zur Bestimmung der Salicylsäure.* Von allen Bestimmungsarten der Salicylsäure hat Vf. die kolorimetrische mit Eisensalzen immer noch als die brauchbarste befunden. Statt Eisenchlorid ist jedoch eine 1%ig. Lsg. von Eisenalaun, welche durch 1—2 Tropfen verd. H_2SO_4 haltbar wird, vorzuziehen. Von dieser Lsg. werden zum Vers. 1—2 ccm angewendet. Die Isolierung der

Salicylsäure geschieht durch Ausschütteln der s. Lsg. mit Ä., wobei ein zweimaliges Ausschütteln genügt. Die Salicylsäure wird der äth. Lsg. durch eine genau gemessene Menge $^1/_{10}$- oder $^1/_2$-n. Lauge entzogen, der wss. Auszug genau neutralisiert, zu einem bestimmten Vol. aufgefüllt und kolorimetrisch untersucht. Die Lsg. darf nicht mehr als 1 mg Salicylsäure in 100 ccm enthalten, damit der Farbenvergleich zuverlässig ist. Neutrale Alkalisalze stören die Farbenrk. nicht, sehr deutlich dagegen solche der Erdalkalien, so daſs unbedingt dest. W. zu den Verdünnungen zu nehmen ist. (The Analyst **28**. 2—4. Januar 1903. [5/11. 1902.*].) Woy.

A. Binz und **A. Kufferath**, *Über eine verbesserte Methode zur Analyse des Indigos mit Hydrosulfit.* Die Vff. treffen folgende Versuchsanordnung: Die Lsg. des Natriumhydrosulfits fließt durch einen Dreiweghehn (Greiner und Friedrichs Z. anal Ch. **26**. 50, Fig. 13) in eine Bürette, deren Spitze aus einem Kapillarrohre besteht und etwas länger ist als der Hals eines Destillationskolbens. An der Spitze dicht unterhalb des Hahnes befindet sich ein doppelt durchbohrter Gummistopfen, der auf den Kolben paſst. Inhalt des letzteren bis zum Halsansatz ca. 180 ccm. Durch die eine Durchbohrung des Stopfens führt die Bürrettenspitze, durch die andere eine Kapillare als Wasserstoffzuleitung bis auf den Boden des Kolbens. Der Bürretteninhalt und die Lsg. des Natriumhydrosulfits stehen unter Wasserstoffverschluſs. Das Hydrosulfit in der Flasche wird außerdem noch durch eine Benzolschicht geschützt. Man füllt die Bürette mit Hydrosulfit, um die Glaswände von Sauerstoff zu befreien, läßt sie unter Nachströmen von Wasserstoff leerlaufen, und füllt wieder, ohne aber Fl. auch in die Spitze der Bürette eintreten zu lassen. Darauf wird der Kolben mit 100 ccm der zu titrierenden Lsg. von Indigosulfosäure beschickt. Man läßt durch Öffnen eines Schraubenquetschhahnes Wasserstoff durch die Kapillare ein, verbindet dann den am Kolben angeschmolzenen Stutzen mit Manometer und Pumpe und evakuiert 5—10 Minuten lang. Nach vollständigem Austreiben des Sauerstoffs wird titriert, wobei gelinde geschüttelt wird.

Die Vff. haben die Beobachtung gemacht, daſs, wenn die zu analysierende Indigoprobe bei 45° oder bei noch niedrigerer Temperatur sulfuriert wird, die entstehende blaue Lsg. nach der Filtration mehr Hydrosulfit verbraucht als eine äquivalente durch Sulfurieren bei ca. 55° hergestellte. Die bei verschiedenen Temperaturen sich bildenden Sulfosäuren des Indigos können sich also verschieden verhalten. Dagegen ergaben Sulfierungen zwischen 53 und 65° gleiche Werte. Man hat also darauf zu achten, daſs beim Sulfurieren kein Temperaturabfall stattfindet. (Färberzeitung **14**. 225—26. 1/7. Bonn. Pharmakol. Inst. der Univ.) Prager.

H. Droop Richmond, *Zur Bestimmung des durch Lab gefällten Kaseïns.* Die durch Lindet (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 361; C. **1902**. II. 1346) mitgeteilte Berechnungsweise gibt nicht die Menge des Kaseïns, sondern diejenige des Quarkes, der noch rund 10% Mineralbestandteile enthält. Vf. gibt zur Berechnung des Quarkes die Formel $c = \frac{100\,(D_M - D_W)}{D_M(1 - K D_W)}$ oder abgekürzt $c = \frac{100\,(D_M - D_W)}{0{,}279}$, worin c = % Quark, D_M die D. der Milch, D_W die D. der Molken, d die D. des Quarkes, $K = \frac{1}{d}$ ist. Lindet benutzt die D. der fettfrei gedachten Milch jedoch mit einem Fehler, der durch die Formel $D_s = \frac{(100 - f)\,D_M}{100 - \frac{f \cdot D_M}{0{,}93}}$ oder vereinfacht $D_s = \frac{1000\,D_M + f}{1000}$ ausgeschaltet wird. Hierin ist D_s die D. der fettfreien Milch, D_M die D. der Milch, f = % Fett. Da die Molken auch stets etwas Fett enthalten, so kann deren D. in gleicher Weise für fettfreie Substanz berechnet werden. Ein kleiner

Fehler wird dadurch veranlafst, dafs man den Quark auf die fettfreie Milch berechnet und nicht auf die unveränderte Milch. Sehr gute Resultate gibt die einfache Formel $c = \{G_M + f_M - (G_W + f_W)\} \times 0{,}35$, in welcher bedeutet c = Gew.-% Quark, G_M die Laktodensimetergrade der Milch, G_W die der Molken, f_M den Fettgehalt der Milch, f_W den der Molken. Wie schon bemerkt, erhält man im Quark Eiweifskörper mit etwa 10% Mineralstoffen, der Kaseïngehalt im Quark ist natürlich noch niedriger als der Gehalt an Gesamteiweifskörpern. Doch interessiert den Käser nur die Quarkausbeute. Ein bestimmter Schlufs aus der Quarkausbeute auf die zu erhaltende Käsemenge ist nicht angängig. (The Analyst **28**. 138—40. Mai. [4/2.*].) WOY.

Otto Schönrock, *Über die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur und der Wellenlänge.* Vf. hat es sich zur Aufgabe gestellt, die Änderung des Temperaturkoeffizienten mit der Wellenlänge, dem Prozentgehalt der Lsg. und der Temperatur zu ermitteln. In der vorliegenden Arbeit wird unter Schilderung der Versuchsanordnung über die Ergebnisse der bisherigen Unterss. mit Normalzuckerlsgg. bei Temperaturen zwischen 9 und 32° und für die Wellenlänge der gelben Na-Linie, der gelbgrünen Hg-Linie und der blauen Hg-Linie berichtet. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 650—53. 9/7. Vortr. f. d. internat. Kongr. f. angew. Chem.) MACH.

F. Dupont, *Über die Festsetzung einheitlicher Polarimeterskalen und die Annahme einer Skala unter Zugrundelegung eines Normalgewichts von 20 g.* Nach einer Schilderung der bisherigen Bemühungen zur Erzielung einer einheitlichen Regelung dieser Frage erörtert Vf. die Gründe, die für und gegen die Einführung eines Normalgewichts von 20 g sprechen. Den geringen Nachteilen stehen darnach sehr erhebliche Vorteile gegenüber, so dafs die Annahme einer Skala mit dem Normalgewicht von 20 g dringend zu empfehlen ist. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 654—60. 9/7. Vortr. f. d. internat. Kongr. f. angew. Chem.) MACH.

E. D. Mason, *Zur Bestimmung des präexistierenden Zuckers im Malze.* Unter präexistierendem Zucker im Malze pflegt man in der Brauwissenschaft jenen Zucker zu verstehen, der im fertigen ruhenden Malzkorne vorhanden ist, im Gegensatz zu dem während des Maischprozesses durch die Einw. der Diastase entstehenden. Der Zucker des Malzes bildet sich bei der Keimung. Es liegen eine Reihe von Arbeiten zur Best. des präexistierenden Zuckers und über den Gehalt desselben im Malze vor; jedoch gehen die Angaben über letzteren mitunter weit auseinander. Um zum Ziele zu gelangen, mufs man die Diastase vollständig vernichten, ehe man die l. Bestandteile des Malzes mit W. extrahiert, um zu verhüten, dafs irgend welche Einw. des Enzyms auf die Stärke stattfinden kann. Man erreicht dies ohne Änderung der Kohlehydrate des Malzes durch Behandlung des letzteren mit 90%ig. A. (1-stünd. Kochen). Zur Best. der Saccharose wurde die Hydrolyse mittels HCl nach MEISSL gewählt.

Bei der Unters. wurden drei Klassen von präexistierenden Kohlehydraten unterschieden: 1. Zuckerarten, welche FEHLINGsche Lsg. reduzieren (Dextrose, Lävulose); — 2. Zucker, welche diese Lsg. nur nach der Inversion reduzieren, und welche ebenso wie die unter 1. fallenden vergärbar sind (Saccharose), und — 3. Zucker, welche FEHLINGsche Lsg. reduzieren, aber nicht vergärbar sind. Die Reduktion, welche die unter 3. fallenden Substanzen bewirken, mufs von den Werten, die man für die vergärbaren Zuckerarten erhält, abgezogen werden. Die Methode wird eingehender beschrieben. Helle und dunkle Malze deutschen u. englischen Ursprungs lieferten an reduzierendem Zucker, auf Dextrose berechnet, 1,36—2,32%, an Sac-

charose 5,17—7,41% u. an unvergärbarer, reduzierender Substanz 0,28—1,09%. Im Zuckergehalt bei hellen und dunklen Malzen war kein Unterschied zu bemerken. Es scheint, daſs die unvergärbare, reduzierende Substanz, sowie auch der reduzierende Zucker und ein Teil der Saccharose sich in der keimenden Gerste bilden. Der Feuchtigkeitsgehalt, mit dem das Malz auf die Darre gebracht wird, ist von Einfluſs auf die Mengen der vorhandenen Zuckerarten, wie auch des unvergärbaren Restes. Das V. des letzteren in geringer Menge im Grünmalz und in bedeutend gröſseren Mengen in den daraus hergestellten Darrmalzen wurde ebenfalls nachgewiesen. Im Luftmalz scheint diese Substanz nahezu einen Maximalwert erreicht zu haben. Nach allem muſs man annehmen, daſs sie in der keimenden Gerste gebildet wird. (Z. ges. Brauw. **26**. 457—63. London. Gärungschem. Lab. kgl. Techn. Hochschule. München.) PROSKAUER.

Utz, *Weitere Beiträge zum Nachweis von gekochter und ungekochter Milch.* Von WIRTHLE ist mehrfach behauptet worden, das vom Vf. empfohlene Ursol D sei mit p-Phenylendiamin identisch. Von 3 Proben Ursol D, die Vf. November 1902, Februar und Mai 1903 direkt von der A.G. für Anilinfabrikation in Berlin bezogen hatte, war das letzt erhaltene tatsächlich mit p-Phenylendiamin identisch. Die beiden anderen Proben dagegen waren nicht identisch, hatten F. 133—134° und einen an Benzoësäure erinnernden Geruch. Diese beiden Proben gaben in gleichen Abmessungen wie das dritte Ursol D und p-Phenylendiamin angewendet auch bei Ggw. von Rhodansalzen eine Rk., welche die letzten beiden nicht gaben. (Milch-Ztg. **32**. 417—18. 4/7. Würzburg. Hyg.-chem. Unters.-Station.) WOY.

C. Eijkman, *Milchagar als Medium zur Demonstration der Erzeugung proteolytischer Enzyme.* Vf. verweist — unter Bezugnahme auf die Benutzung des Milchagars zum Nachweis proteolytischer Enzyme seitens FREUDENREICH, THÖNI und HASTINGS (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. Nr. 10 und 12; C. **1903**. II. 1189) — auf seine Verss. mit dem gleichen Reagens (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **29**. 841; C. **1901**. II. 703) zur Unterscheidung peptonisierender von den nicht peptonisierenden Bakterien. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 531. 4/7. Utrecht.) PROSKAUER.

J. Lewkowitsch, *Zur Bestimmung von Mineralöl im Harzöl.* WALKER und ROBERTSHAW haben (The Analyst **27**. 238; C. **1902**. II. 828) mit HOLDES Verf. schlechte Ergebnisse gehabt, was HOLDE (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **20**. 252; C. **1903**. I. 738) darauf zurückführt, daſs sie 96 Vol.-%ig. statt 96 Gew.-%ig. A. verwendet haben. Dem Vf. erschien es unwahrscheinlich, daſs ein Unterschied von etwa 2% in der Alkoholstärke so schwerwiegend sein sollte. 10 ccm eines Harzöls D. 0,9955 mit 4,9% Harzsäuren wurden deshalb je mit A. von 96 Vol.-% und 96 Gew.-% behandelt, wobei 15 und 12,5 Vol.-% Harzöl ungel. blieben. Ein Mineralöl der D. 0,8297 war in 96 Vol.-%ig. A. zu 30%, in 96 Gew.-%ig. A. zu 34% l. Ein Gemisch von 60 ccm obigen Harzöls und 40 ccm dieses Mineralöls geben analog 55 und 48% Unl. (The Analyst **28**. 183. Juni. [6/5.].) WOY.

Otto Rossel, *Beitrag zum Nachweis von Blut bei Anwesenheit anderer anorganischer und organischer Substanzen in klinischen u. gerichtlichen Fällen.* v. HÖSLIN hat aus dem Eisengehalt des Stuhles Chlorotischer auf Blutgegenwart geschlossen (Münch. med. Wchschr. **1890**. 348). Vf. stieſs bei Nachprüfung des Verf. auf Schwierigkeiten; er benutzte daher die von FR. MÜLLER angegebene Extraktion der mit W. angeriebenen Fäces mit Eg. und Ä. und prüfte nach dem Vorschlage von DEEN-WEBER den sauren ätherischen Auszug mit Guajaktintur u. Terpentinöl auf die Ggw. von Hämatin (Blaufärbung) (Berl. klin. Wchschr. **30**. 411; C. **93**. II.

395). Die nächste Frage war, ob diese Rk. in der Tat nur durch Blutfarbstoff und seine nächsten Derivate erzeugt wird, u. welche Empfindlichkeit sie besitzt. Er kam zu dem Resultat, daſs sie für Blut beweisend sei. Da, wo Ferrosalze und Nitrite die Rk. stören könnten, läſst sich durch ein noch zu beschreibendes Verf. (s. forensischen Blutnachweis) der Irrtum ausschlieſsen. Bei Unters. von Fäces entferne man das Fett zuerst mit neutralem Ä. Die Guajaktinktur ist frisch zu bereiten u. dazu aus der Mitte des Guajakharzklumpens Material zu entnehmen. An Stelle von Guajak läſst sich nach dem Vorgange SCHÄRs (Arch. der Pharm. **238**. 42. 279; C. **1900**. I. 630; II. 214) eine alkoholische Lösung von Barbadosaloin benutzen. Bei Ggw. von Blut färbt sich die Aloin-Terpentinmischung rot; die Färbung ist beständiger, wie die durch Guajakol hervorgerufene Bläuung. Die Rk. ist sehr empfindlich.

Zum *forensischen Blutnachweis* schlieſst Vf. Blutflecken mit Essigsäure und (70—80%iger) äth. Chloralhydratlsg. auf; von der gewonnenen Blutlsg. wird der Ä. abdestilliert, nachdem zuvor W. zugefügt war. Der Rückstand wird mit NaOH neutralisiert, wobei sich Chlf. bildet, das man durch Erwärmen entfernt. Der Blutfarbstoff fällt in der neutralen Lsg. aus, wird gesammelt (Eisensalze, Nitrite etc. sind dadurch entfernt) u. gewaschen. Man löst den Farbstoff in essigsäurehaltigem Ä. und stellt damit die Guajakterpentinprobe und die Aloinrk. aus.

Zur *Darstellung des Hämatinextraktes* aus Kot wird letzterer getrocknet, gepulvert u. gesiebt, mit Ä. vom Fett befreit, dann mit Eg. digeriert (kalt, 10 Min.), mit dem doppelten Vol. Ä. oder besser 70%iger äth. Chlorallsg. geschüttelt. Man verfährt dann weiter, wie vorher angegeben wurde. Das gesammelte Hämatin wird in essigsaurem Ä. gel.; man bringt einen Tropfen davon auf ein Deckglas u. läſst den Ä. unter schwachem Erwärmen verdunsten, wobei die von NENCKI (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 384; C. **1900**. II. 917) beschriebenen charakteristischen Kristalle erscheinen. (D. Arch. f. klin. Med. **76**. 505—19. 10/7. Lab. med. Klin. Basel und Inst. f. med. Chem. Bern.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Gustave Gin, *Ein Verfahren zur Extraktion von Kupfer aus seinen sulfidischen Erzen.* SO_2 zers. CuO und Kupfercarbonat unter B. eines unbeständigen Cuprisulfits, welches sich mit CuO weiter in ein Cuprocuprisulfit und Kupfersulfat umsetzt:

$$4CuO + 3SO_2 = 3SO_3Cu; \qquad 3SO_3Cu + CuO = SO_3Cu_2 \cdot SO_3Cu + SO_4Cu.$$

Das Doppelsalz ist swl. in W., aber ll. in SO_2 oder $CuSO_4$-haltigen Fll. Bei Erhitzen auf 180° unter Druck zers. sich das Doppelsalz nach der Gleichung:

$$Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 = 2Cu + CuSO_4 + SO_2,$$

so daſs der gesamte Prozeſs nach der Gleichung verläuft

$$4CuO + 2SO_2 = 2Cu + 2CuSO_4.$$

Man röstet die sulfidischen Kupfererze bis zur B. von CuO oder Sulfat und Umwandlung des Eisens in Oxyd, laugt mit SO_2 aus, erhitzt die gesättigte Lsg. in einem Kupferkessel auf 180°, wodurch sich $FeSO_3$ und $FeSO_4$ völlig abscheiden, und $^2/_3$ des Kupfers als Metall niedergeschlagen wird, während Kupfersulfat in Lsg. bleibt. Man filtriert, laugt das Ferrosulfat durch W. aus, läſst das Ferrosulfit sich an der Luft oxydieren, zieht es dann ebenfalls mit W. aus und behält metallisches Kupfer von groſser Reinheit allein zurück. Aus dem ersten Filtrat wird $^1/_3$ des Kupfers als Sulfat gewonnen. (Chem. News **88**. 5. 3/7.) WOY.

A. J. Rossi, *Die Metallurgie des Titans.* (Österr. Z. Berg-Hütt. **51**. 183—86. 204—6. 220—22. — C. **1903**. I. 1007.) ETZOLD.

Strohmer, *Die Bewertung des Sand- und Kristallzuckers im internationalen Handel.* Vf. tritt für eine ausgedehntere Anwendung der chemischen Analyse und für eine einheitliche Bezeichnungsart der genannten Zucker ein und erörtert die Gesichtspunkte, die bei ihrer Bewertung je nach den Zwecken, für die sie verwendet werden sollen, in Betracht zu ziehen wären. In einem Anhang sind die Analysen von 72 österreichischen Sand- und Kristallzuckern nebst Beschreibung ihrer Eigenschaften zusammengestellt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 613—35. 9/7. Wien. Vortr. für d. internat. Komm. für einheitliche Methoden d. Zuckerunters. am 4/6.) MACH.

L. Balbiano, *Über die Theorie des Verseifungsprozesses.* (Gaz. chim. ital. **33**. I. 312—15. — C. **1903**. II. 225.) ROTH.

G. Kraemer, *Forschungen auf dem Gebiete des Steinkohlenteers.* Vf. gibt einen Überblick über die Entw., welche die Kenntnis und Verwertung des Steinkohlenteers genommen hat. (Chem. Ind. **26**. 301—4. 1/7. [5/6.*] Vortrag der 2. Plenarsitzung des 5. intern. Kongresses f. angew. Chemie.) WOY.

C. Dreher, *Über Beizenfarbstoffe.* Der Vf. teilt Beobachtungen über das Verhalten der *Titansäure*, $Ti(OH)_4$, (vgl. C. **1903**. I. 607. 677) zu *Beizenfarbstoffen* mit. Die Titansäure hat so schwache basische Eigenschaften, daſs sie z. B. mit Sulfosäuren sich nicht mehr zu Salzen zu verbinden vermag, also sogen. saure Farbstoffe, z. B. Azosulfosäuren und Triphenylmethansulfosäuren, durch Titansäure nicht mehr gefällt werden, wie es durch Tonerdehydrat der Fall ist. Andererseits bildet die Titansäure auſserordentlich leicht Farblacke mit den meisten Beizenfarbstoffen und besonders mit allen, die zwei HO-Gruppen in der Orthostellung enthalten. Titansäurehydratpaste entwickelt, wenn mit den Farbstofflsgg. gemischt, schon bei 60° C. den Farblack, mit Alizarinorange sogar schon bei gewöhnl. Temperatur. Die leichte Entstehung des Farblacks muſs damit im Zusammenhang stehen, daſs die Titansäure leicht Kontitutionswasser abgibt und damit auch leicht innnere Bindung eingeht, also in Gegenwart von Farbstoffen, die Orthohydroxylgruppen enthalten, mit diesen eine innere Ringbindung durch Bindung der beiderseitigen Hydroxyde eingeht. (Färberzeitung **14**. 229—30. 1/7.) PRAGER.

Francis J. G. Beltzer, *Metallische Beizen für künstliches Alizarin.* I. Teil. Vf. bespricht Eigenschaften und Darst. derartiger Beizen. (Mon. scient. **1903**. 461—75. Juli.) PRAGER.

Henry Bassett jun., *Notiz über die Zerstörung eines ägyptischen Bildes.* Es wird die Zus. der Grundfläche eines stark angefressenen, im Delta des Nils aufgefundenen ägyptischen Bronzebildes angegeben, welche neben 50,65% Cu, 15,71% Cl u. 11,07% H_2O Pb, Sn, Fe, Ni, Mn, SiO_2 u. NH_4 (0,11%), aber keine analytisch bestimmbaren Mengen Na enthielt. Während man im allgemeinen dem NaCl die B. des basischen Kupferchlorids bei der Zerstörung der im Boden vergrabenen Kupfer- und Bronzegegenstände zuschreibt (vgl. BERTHELOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 768; C. **94**. I. 952), scheint im vorliegenden Fall NH_4Cl diese Rolle gespielt zu haben. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 194—95. 1/7. [17/6.*].) HENLE.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12i. Nr. 143447 vom 30/1. 1902. [11/7. 1903].

Emil Naumann, Köln-Riehl, *Verfahren zur Aufarbeitung von natürlicher Soda (Trona, Urao etc.)*. Die Aufarbeitung der natürlichen Soda (*Trona, Urao* etc.) geschieht in der Weise, dafs man das zweckmäfsig zerkleinerte Rohmaterial zunächst zwecks Entfernung des Kochsalzes (und eines Teiles des Sulfats) mit einer solchen Menge W. oder einer wss. Lsg. der drei Bestandteile des Rohnatrons: Natron, Kochsalz und Sulfat, behandelt, dafs eine mindestens 15% Kochsalz enthaltende Lsg. entsteht, danach auf den verbleibenden festen Rückstand zwecks Entziehung des noch zurückgebliebenen Sulfats eine hinreichende Menge einer durch Lösen des Endprod. des Verf. gewonnenen Natronlsg., unter Vermeidung der B. einer Lsg. mit einem mehr als 15% betragenden Gehalt an Kochsalz (herrührend aus der dem Rückstande von der vorigen Operation her noch anhaftend gebliebenen Lauge) einwirken läfst, und dafs man endlich die dem jetzigen Rückstande noch anhaftende Lauge durch Zufuhr von W. oder einer Lsg. von abgeschiedenem Natron verdrängt. Der Rückstand wird im Ofen gebrannt, um organische Substanz zu zerstören und das höhere Carbonat in Natriummonocarbonat überzuführen, das durch Lösen in W. in Kristallsoda, calcinierte Soda und Bicarbonat übergeführt werden kann.

Kl. 12p. Nr. 142896 vom 23/7. 1902. [9/7. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Kaffeïnäthylendiamin*. Erhitzt man *Chlor-* oder *Bromkaffeïn* mit überschüssigem Äthylendiamin in wss. oder alkoh. Lsg., so entsteht neben geringen Mengen wl. Dikaffeïnäthylendiamin das *Kaffeïnäthylendiamin*, F. 184°; ll. in W., in h. Chlf. und A. Das Acetylderivat schm. bei 282°, das Laktylderivat bei 240°. Die Verbb. besitzen starke diuretische Wirkung.

Kl. 12q. Nr. 143448 vom 13/9. 1901. [11/7. 1903].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung der β-Naphtoldisulfosäure R*. Läfst man auf das Alkalisalz einer Naphtolsulfosäure Quecksilberchlorid in wss. Lsg. einwirken, so erfolgt keine einheitliche Rk. Es bildet sich einerseits ein roter Nd., andererseits resultiert eine farblose Lsg., in welcher durch die üblichen Reagenzien das Quecksilber ohne weiteres nachgewiesen werden kann. Ein ganz anderer Reaktionsverlauf wird erzielt, wenn man Quecksilberchlorid und *β-Naphtoldisulfosäure R* in Ggw. von Alkalicarbonaten aufeinander einwirken läfst. Es tritt hierbei schon bei niederer Temperatur eine eigentümliche feste Bindung des Quecksilbers mit dem naphtolsulfosauren Salz ein, derart, dafs in dem entstehenden Reaktionsprod. das Quecksilber durch die üblichen Reagenzien nicht mehr nachgewiesen werden kann. Vor den in der Literatur beschriebenen, aus Phenolen und Naphtol erhaltenen Quecksilberverbb. mit „maskiertem" Quecksilber ist das aus β-Naphtoldisulfosäure R erhaltene neue Prod. durch geringere Giftigkeit u. gröfsere Löslichkeit ausgezeichnet.

Kl. 12q. Nr. 143596 vom 1/9. 1900. [15/7. 1903].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Tetrajodphenolphtaleïn*. Phenolphtaleïn wird mittels der berechneten Menge Chlorjod (bezw. mit

Rücksicht auf die grofse Flüchtigkeit dieses Jodierungsmittels unter Anwendung eines geringen Überschusses desselben) in saurer Lsg. in das Tetrajodphenolphtaleïn übergeführt.

Kl. 12q. Nr. 143858 vom 2/11. 1902. [20/7. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 139425 vom 25/3. 1902; vgl. C. **1903**. I. 746.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dinitroanthraflavinsäure- und -isoanthraflavinsäuredialkyläthersulfosäuren.* In gleicher Weise, wie sich nach Patentschrift 139425 die Anthrachrysondialkyläther sulfurieren und nitrieren lassen, ohne dafs eine Abspaltung der Alkylgruppen erfolgt, lassen sich nun auch die Alkyläther der Anthraflavin- und Isoanthraflavinsäure, die analog den Anthrachrysonäthern die Alkylgruppen an den β-ständigen Hydroxylen haben, in die Dinitrosulfosäuren überführen. Es scheint also, dafs ganz allgemein die in β-Stellung befindlichen Alkylgruppen bei der Sulfurierung und auch bei einer darauffolgenden Nitrierung nicht verseift werden. Zur Darst. der *Dinitroanthraflavinsäuredimethyläthersulfosäure* sulfuriert man die *Dimethylanthraflavinsäure* bei Wasserbadtemperatur mit der 10—15fachen Gewichtsmenge 5—10%ig. Oleums bis zur Wasserlöslichkeit und läfst in das erkaltete Sulfurierungsgemisch unter Kühlen 2 Mol. Salpetersäure in Form von Nitriersäure langsam einfliefsen. Die erstarrte M. wird in W. gelöst und die Lsg. mit Chlorkalium ausgesalzen. Zur Reinigung wird das rohe Kalisalz in Kaliumcarbonatlsg. gelöst; aus der mit Essigsäure angesäuerten Lsg. kristallisiert es in gelbroten Nadeln, die sich in W. mit gelbroter Farbe lösen. Zusatz von Alkali zur wss. Lsg. färbt dieselbe etwas dunkler. In konz. Schwefelsäure ist das Salz kaum l. In gleicher Weise kann die *Dimethylisoanthraflavinsäure*, die man nach derselben Methode wie die Dimethylanthraflavinsäure aus Isoanthraflavinsäure und Jodmethyl darstellt, und die gelbe Nädelchen, F. 215° (unkorr.), bildet, in die Dinitrosulfosäure übergeführt werden. Die Eigenschaften der letzteren decken sich im grofsen und ganzen mit denen der Dinitroanthraflavinsäuredimethyläthersulfosäure. Ihre Salze zeichnen sich durch eine gröfsere Löslichkeit aus. Statt der Dimethyläher können auch die Diäthyläther der Anthraflavin- und Isoanthraflavinsäure nach dem gleichen Verf. behandelt werden. Die Prodd. sollen zur Darst. von Farbstoffen dienen.

Kl. 16. Nr. 143219 vom 19/3. 1902. [13/7. 1903].

August Hebebrand, Marburg i. H., *Verfahren, den Rhodangehalt des Gasphosphats zu vermindern. Gasphosphat* ist ein Düngemittel, welches nach BOLTON und WANKLYN bei der Reinigung des Leuchtgases mit Superphosphat, wobei das saure Phosphat aus dem Leuchtgasstrome das Ammoniak aufnimmt und wobei die Phosphorsäure aus dem wasserlöslichen in den citronensäurelöslichen Zustand übergeht, erhalten wird, welches aber seines hohen, den Pflanzen nachteiligen Rhodangehaltes wegen, trotz seines hohen Düngewertes, direkt nicht als Düngemittel verwendbar ist. Zur Entfernung der schädlichen *Rhodanverbb.* wird nun das Gasphosphat mit einer konz. Lsg. von *Ammoniumsulfat*, in welchem die genannten Verbb. ll. sind, gewaschen, wodurch es z. B. gelingt, den Gehalt des Gasphosphats an Rhodanammonium von 14,6 auf 0,9% herabzumindern und so, da nach den Vegetationsverss. von MAERCKER u. ALBERT Mengen bis zu 1% Rhodanammonium in einem Düngemittel als unschädlich für die Vegetation zu bezeichnen sind, ein wertvolles Düngemittel, welches Ammoniak und citronensäurelösliche Phosphorsäure in innigster Mischung enthält, zu gewinnen.

Kl. 18b. Nr. 143499 vom 18/1. 1902. [13/7. 1903].

Poulenc frères und **Maurice Meslans**, Paris, *Verfahren zur Herstellung*

von blasenfreiem Stahlguſs. Um die durch Entweichen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff im Erstarrungsmoment von Stahlguſs bedingte Blasenbildung zu vermindern, wird an Stelle des bisher hierzu gebrauchten Aluminiums, welches nur auf das Kohlenoxyd einwirkt, eine *Legierung von Aluminium mit einem Erdalkalimetall oder mit Lithium* dem schmelzflüssigen Stahl zugesetzt, da die zuletzt genannten Metalle auch auf den Stickstoff und den Wasserstoff unter Bildung von Nitriden, bezw. Hydrüren bindend einwirken.

Kl. 22a. Nr. 143387 vom 1/8. 1902. [14/7. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus 1,8-Azimidonaphtalin-4-sulfosäure.* Nach Patentschrift 139908 (vgl. C. **1903**. I. 797) werden *o-Amidophenolazofarbstoffe*, die sich von der *1,8-Azimidonaphtalin-4-sulfosäure* ableiten, erhalten, indem man die entsprechenden Azofarbstoffe der 1,8-Diamidonaphtalin-4-sulfosäure mit salpetriger S. behandelt. Zu einem Teil dieser Farbstoffe kann man nun auch auf dem bisher unbekannten direkten Weg gelangen, indem man die 1,8-Azimidonaphtalin-4-sulfosäure mit der Diazoverb. bei Ggw. von viel überschüssigem Alkali vereinigt. Die Azimidonaphtalinsulfosäure galt als ein nicht reaktionsfähiger Körper (s. Patent 70019, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 952) und wurde bisher in der Tat noch nicht zur Darst. von Azofarbstoffen benutzt. Zur Ausführung des Verf. werden die Diazoverbb. der *Pikraminsäure*, der *6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure* u. des *4-Nitro-2-amidophenols* verwendet.

Kl. 22a. Nr. 143455 vom 3/8. 1902. [15/7. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung eines gelben bis braungelben Schwefelfarbstoffs.* Gemäfs brit. Patentschrift 16135 vom Jahre 1899 liefern die Nitrotoluol-o- und -p-sulfosäuren durch Erhitzen bis zu 300° mit Schwefel u. Schwefelnatrium braune Farbstoffe, welche die Pflanzenfasern direkt färben. Ferner ist in der brit. Patentschrift 16876 vom Jahre 1901 darauf hingewiesen, daſs gewisse Sulfamide, darunter das Toluol-p-sulfamid, grünlich schwarze Farbstoffe liefern. Wenn man nun aber statt der p-Nitrotoluol-o-sulfosäure deren Amid, das *p-Nitrotoluol-o-sulfamid*, verwendet, so wird ein braungelber Farbstoff erhalten, welcher durch eine sehr wertvolle gelbstichige Nuance, die sich mit der der braun- und grünlichschwarzen Farbstoffe der brit. Patente 16135 v. Jahre 1899 u. 16876 v. Jahre 1901 nicht vergleichen läſst, ausgezeichnet ist. Dieses unerwartete Ergebnis ist ohne Zweifel der Ggw. und der respektiven Stellung der Substituenten NO_2 u. SO_2NH_2 in dem Mol. zuzuschreiben, denn es wurde beobachtet, daſs das *o-Nitrotoluol-p-sulfamid* unter den gegebenen Bedingungen keinen ähnlichen Farbstoff liefert, während man nach den Angaben der brit. Patentschrift 16135 vom Jahre 1899 die p-Nitrotoluol-o-sulfosäure durch ihr Isomeres, die o-Nitrotoluol-p-sulfosäure, ersetzen kann.

Kl. 22a. Nr. 143494 vom 15/5. 1900. [9/7. 1903].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, schwefelhaltigen Farbstoffs.* Ein reinere, blaue Nuance und bessere Chlorechtheit als der analoge Farbstoff gemäfs franz. Patent 283559 besitzender, Baumwolle ohne Beize tiefschwarz färbender Schwefelfarbstoff wird erhalten, wenn man die durch Kondensation von *o,p-Dinitrochlorbenzol* mit *Amidophenolsulfosäure* ($NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 4 : 2$) erhältliche *o,p-Dinitro-p¹-oxydiphenylamin-o¹-sulfosäure* (braune Kristallblättchen) mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmilzt. Der neue Farbstoff ist

nicht so luftempfindlich, wie die bisher im Handel befindlichen Schwefelfarbstoffe, und kann man daher mit demselben auch bei Luftzutritt, also z. B. durch Umziehen der Stränge egale Färbungen erzielen.

Kl. 22d. Nr. 143761 vom 2/2. 1902. [22/7. 1903].

Heinrich Löster, Wien, *Verfahren zur Darst. von Schwefelfarbstoffen.* Gemäfs Patent 135 562 werden direkt färbende schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe erhalten, indem die Oxydationsprodd. des Anilins, der Toluidine etc., der Naphtylamine, ferner Oxydationsprodd. der Di- u. Polyamine für sich allein oder Gemenge dieser Körper vom Typus des Anilinschwarz mit oder ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels (Glycerin) mit Schwefel und Schwefelalkali oder ähnlich wirkenden Mitteln bei höherer Temperatur verschmolzen werden. Wesentlich andere Farbstoffe werden nun erhalten, wenn man an Stelle der genannten Oxydationsprodd. deren Nitrierungsprodd., welche durch vorsichtiges Behandeln der freien, in Schwefelsäure gelösten Basen mit konz. Salpetersäure erhalten werden, verwendet. Diese Nitrokörper aus den Oxydationsprodd. des Anilins, der Toluidine, der Phenylendiamine, der Xylidine, der Naphtylamine, des Benzidins u. des Tolidins zeigen sämtlich folgende Eigenschaften: Sie sind in konz. Schwefelsäure mit gelbroter bis brauner Farbe l. und werden aus diesen Lsgg. durch W. gefällt. In Ätzalkalien und Ammoniak sind sie mit roter Farbe l., Säurezusatz fällt den ursprünglichen Körper wieder aus. In A. sind sie ebenfalls mit rotbrauner Farbe l. Durch Reduktionsmittel, wie Zink u. Salzsäure, Natriumbisulfit, werden die Prodd. etwas dunkler gefärbt. In kohlensauren Alkalien sind sie fast unl.

Kl. 26d. Nr. 143307 vom 17/7. 1902. [13/7. 1903].

Alfred Kunow, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Leichtölen aus den Nebenprodukten der Kohlendestillation unter Anwendung von Ölen als Absorptionsmittel.* Um die *Leichtöle*, wie *Benzol* und dergleichen, aus den Destillationsgasen der Kohle durch Absorption in der üblichen Weise mittels *Waschölen* zu gewinnen, sollen nun die letzteren oder deren Dämpfe in feiner Verteilung mittels Strahlgebläses in die Gasleitung eingeführt werden. Die Abscheidung von *Ammoniak* aus den Gasen in der Gasleitung kann dadurch vermehrt werden, dafs in die Gasleitung Wasserdampf durch ein Dampfstrahlgebläse eingeführt wird. Aus den Gasen können nämlich, nachdem sie die Skrubber verlassen haben, also bereits vollständig abgekühlt sind, noch erhebliche Mengen von Teer u. Ammoniak gewonnen werden, wenn man einen Dampfstrahl in sie einführt. Wird hierdurch die Ausbeute an Ammoniak aus den *Koksofengasen* verbessert, so wird andererseits die Ausbeute an Benzol erhöht, wenn in die Gasleitung — ebenso wie bei dem Ammoniak — Wasserdampf mit Öl oder Öldampf eingeblasen wird. Hierdurch werden gleichzeitig die bisher gebräuchlichen Absorptionsapp. — Kolonnenapp. und Horden — ersetzt.

Kl. 78a. Nr. 142648 vom 24/6. 1902. [20/7. 1903].

Parker Match Company, New-Jersey (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von Zündhölzern.* Ein für Zündhölzer geeigneter Materialstreifen wird an einer Kante mit Zündmasse versehen und darauf zu einzelnen Zündhölzern zerschnitten; oder der Materialstreifen wird an beiden Kanten mit versetzt angeordneten Ausschnitten versehen, worauf die vorstehenden Enden in Zündmasse eingetaucht u. der Streifen in Zündhölzer zerschnitten wird. Der Materialstreifen kann bei der Verarbeitung so aufgerollt werden, dafs sich die benachbarten Lagen des Streifens nicht berühren, wenn die Kante, bezw. Kanten mit Zündmasse versehen werden;

dies kann dadurch sicher erreicht werden, daſs der Materialstreifen zusammen mit einem die einzelnen Lagen des Streifens trennenden Bande aufgerollt wird.

Kl. 80b. Nr. 143147 vom 27/2. 1901. [9/7. 1903].

Clara Hermes geb. Weidner, Guben, *Verfahren zur Herstellung künstlichen Asphalts durch Erhitzen eines Gemenges von Teer, Harz, Schwefel und gelöschtem Kalk.* Zunächst wird ein Gemenge von etwa 11 Gewichtsteilen Teer u. 2 Gewichtsteilen Harz erhitzt, worauf 1 Gewichtsteil Schwefel und darauf 11 Gewichtsteile pulverig gelöschtes Kalkhydrat zugesetzt werden. Nach dem Erkalten entsteht eine braune, durchsichtige, harzartige M., welche in W. unl. ist und einen Ersatz für Asphalt abgibt.

Bibliographie.

Barruel, P., Sur les constantes physiques des Huiles et des Huiles essentielles. Recherches expérimentales sur leur chaleur spécifique, leur indice de réfraction et leur degré iodique. Lyon 1902. gr. in-8. 60 pg. av. figures.

Borchers, W., Das neue Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der k. technischen Hochschule zu Aachen. Mit einem Abschnitt: Elektrische Meſsinstrumente von **H. Danneel**. Halle 1903. 4. 61 SS. mit 1 Tafel u. Abbildungen. Mark 6.

— Elektrometallurgie des Nickels. Halle 1903. gr. 8. 36 SS. mit 4 Abbildungen. Mark 1,50.

Cortés, D., Nociones de Quimica general. Madrid 1903. 8. 108 pg. Mark 4,50.

Danneel, H., Die Elektrochemie und die Metallurgie der für die Elektrochemie wichtigen Metalle auf der Industrie- u. Gewerbeausstellung in Düsseldorf 1902. Halle 1903. 4. III u. 84 SS. mit 66 Abbildungen. Mark 6.

Doijer van Cleeff, G., Leerboek der Scheikunde. Stuk II. 3. druk. Haarlem 1903. gr. 8. XVI u. 262 pg. mit 1 Spektraltafel u. 80 Abbildungen. Mark 4,50.

Dosch, A., Wert und Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Heizgase. Leipzig 1903. gr. 8. VII u. 102 SS. mit 1 Tafel u. zahlreichen Abbildungen. Mark 3.

Grünwald, F., Die Herstellung und Verwendung der Akkumulatoren in Theorie und Praxis. 3., vermehrte u. verbesserte Auflage. Halle 1903. kl. 8. VI u. 158 SS. mit 83 Abbildungen. kart. Mark 3.

Henle, F. W., Über die Reaktionen der Methylengruppe im Fluoren u. über die Reduktion von Äthylendoppelbindung mit Aluminiumamalgam. München 1902. 8. 157 SS. mit 1 Tabelle. Mark 4.

Henrivaux, J., La Verrerie au 20. siècle. Paris 1903. gr. in-8. 400 pg. av. figures. Mark 17.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp** u. **G. Minunni**. Für 1895. Heft VIII u. IX. Braunschweig 1903. gr. 8. SS. 2193—2832. Mark 20.

Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten. 3., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Spezieller Teil. Abschnitt 4. Hamburg 1903. gr. 8. SS. XV u. 1077—1247 mit 17 Holzschnitten. Mark 7.

Das jetzt vollständige Werk, 1262 SS. mit 131 Holzschnitten. Mark 40.

Ledent, M., Premières notions de Chimie végétale et de Chimie agricole expérimentale. Liége 1902. 8. 150 pg. Mark 2,50.

Lopez-Viota, G., Elementos de Quimica general. 2 cuadernos. Salamanca 1902. 4. 54 et 64 pg. Mark 6.

Meunier, L., et **Vaney**, C., La Tannerie. Etude, préparation et essai des matières premières; théorie et pratique des différentes méthodes actuelles de tannage; examen des produits fabriqués. Paris 1903. gr. in-8. 648 pg. av. 98 figures. Mark 16.

Moissonnier, P., L'Aluminium, ses propriétes, ses applications. Historique, minerais, fabrication etc. Paris 1903. gr. in-8. XVIII et 219 pg. av. 21 figures. Mark 6.

Morel, M. A., L'Acétylène; théorie, applications. Paris 1903. gr. in-8. XII et 171 pg. av. 7 figures. Mark 4.

Ovazza, E., Urti ed Esplosioni. Lezioni di Dinamica applicata. Torino 1903. 8. c. 100 figure. Mark 4,50.

Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 2. Auflage der „Tabellen der Kohlenstoffverbindungen nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet". Supplement II (1901 u. 1902). Hamburg 1903. gr. 8. 499 SS. Mark 16.

Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 1900. 2482 SS. Mark 70,20. — Supplement I (bis Schluſs 1900). 1901. 383 SS. Mark 10.

Rüst, C., Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate. Stuttgart 1903. 8. VI u. 90 SS. mit 16 Holzschnitten. Mark 2.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von von F. B. Ahrens. Band VIII. Heft 5—7: **Abegg**, R., Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Stuttgart 1903. gr. 8. V u. 110 SS. Mark 3,60.

Schmidt, J., Kompendium der praktischen Photographie. 9. Auflage. Wiesbaden 1903. gr. 8. XV u. 442 SS. mit 2 Tafeln u. Abbildungen. Mark 5.

Stange, A., Das Zeitalter der Chemie in Wort und Bild. (6 Teile.) Teil I u. II: Die ältesten Kenntnisse von der Materie; die Frage nach den Elementen. Leipzig 1903. 8. Mark 1,50.

Uslar, M. v., Das Gold. Sein Vorkommen, seine Gewinnung und Verarbeitung. Halle 1903. 8. 60 SS. mit 2 Tafeln u. 19 Abbildungen. Mark 2.

Voigt, W., Thermodynamik. Band I: Einleitung (Thermometrie, Kalorimetrie, Wärmeleitung). Teil 1: Thermisch-mechanische Umsetzungen. Leipzig 1903. 8. XV u. 360 SS. mit 43 Holzschnitten. Leinenband. Mark 10.

Wencélius, A., Analytische Methoden für Thomasstahlhüttenlaboratorien. Deutsche Ausgabe von **E. de Lorme**. Berlin 1903. 12. X und 92 SS. mit 14 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,40.

Wolfrum, A., Die Grundzüge der chemischen Didaktik. Eine Studie über das Studium der Chemie und den Laboratoriumsunterricht. Leipzig 1903. gr. 8. V u. 147 SS. Mark 3.

— Chemisches Praktikum. Teil II: Präparative u. fabrikatorische Übungen. Mit Atlas: Die Apparate der chemischen Technik u. des Laboratoriums, sowie die Einrichtung vollständiger Betriebe. Leipzig 1903. 8. XII und 580 SS. mit 13 Abbildungen und Atlas in-gr. 4., VIII u. 156 SS. mit 11 Tafeln u. 564 Abbildungen. Leinenband. Mark 28.

Einzeln: Text Mark 15, Atlas Mark 20. — Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1902—1903, 579 u. 592 SS. mit 38 Abbildungen und Atlas in-gr. 4., 164 SS. mit 11 Tafeln u. 564 Abbildungen. Leinenband. Mark 38.

Zipperer, P., La fabrication du Chocolat et des autres préparations à base de Cacao. 2. édition, revue et augmentée. Paris 1903. 8. av. 2 planches et 87 figures. Mark 17.

Schluſs der Redaktion: den 20. Juli 1903.

Huhn, W. 337.
Inglis, J. K. H. 325.
Ipatjew, Wl. 334. 335. 336. 337. 338.
Irvine, J. C. 346.
Itallie, E. I. van 330.
Jackson, C. L. 354.
Johnson, T. B. 381.
Jollymann, W. H. 392.
Jones, H. C. 329.
Jones, W. A. 347.
Kalle & Co. 403. 405.
Kleine, A. 394.
Knoevenagel, E. 363. 364. 365. 366. 367.
v. Kostanecki, St. 379. 381. 382. 384.
Kraemer, G. 402.
Küster, F. W. 321.
Kufferath, A. 398.
Kunow, A. 406.
Kurbatow, W. 323.
Kusnezof 378.
Kwisda, A. 390.
Langstein, L. 391.
Leontowitsch, W. 388.
Lewis, E. A. 395.
Lewkowitsch, J. 397. 400.
Lapworth, A. 341. 344. 372.
Larguier des Bancels 389.
Lloyd, L. 379. 381.
Löster, H. 406.
Manley, J. J. 326.
Mason, E. D. 399.
Menschutkin, N. 324.
Mentrel 328.
Meslans, M. 404.
Minguin, J. 374.
Mitchell, C. A. 333.
Mittasch, A. 339.
Moissan, H. 338.
Müller, L. R. 390.
Naumann, E. 403.
Nicloux, M. 386. 388.
Nicolardot, P. 396.
Oddo, B. 395.
Ogonowsky 334.
Otto, E. 344.
Parker Match Company 406.
Porcher, Ch. 339. 340.
Potozki, W. 339.
Poulenc frères 404.
Przibram, K. 322.
Purdie, T. 346.
Raaschou, C. A. 385.
Reach, F. 389.
Reiß, E. 385.
Richardson, O. W. 321.
Richmond, H. D. 398.
Robyn, A. 383.
Rosenheim, A. 380.
Rossel, O. 400.
Rossi, A. J. 402.
Rost, A. 382.
Ruschhaupt, W. 367. 368. 369.
Sachs, F. 391.
Sänger, W. 367. 370.
Samter, V. 330.
Sand, J. 340.
Scharwin, W. 376. 378.
Schlesinger, E. 388.
Schloesing père, Th. 392.
Schmidlin, J. 375.
Schmidt, E. 390.
Schneider, G. 367. 370. 371.
Schönrock, O. 399.
Schoorl, N. 390.
Schorigin 376.
Schulz, O. 390.
Schwarzschild, M. 344.
Sckerl, P. 353.
Seyler, Cl. A. 393.
Silberberg, M. 391.
Smith, E. 372.
Straub, W. 332.
Strohmer 402.
Strutt, R. J. 331. 332.
Sutherst, W. F. 393.
Tanret, C. 347.
Thorpe, T. E. 394.
Trowbridge, J. 323.
Tutton, A. E. H. 325.
Ulpiani, C. 343.
Umbach, T. 350.
Utz 400.
Van der Haar, A. W. 386.
Veley, V. H. 326.
Villiers, A. 325.
Vock, R. 356. 357.
Vogel, F. 327.
Wahl, A. 338.
Waters, C. E. 348.
Watts, W. M. 331.
Werner, A. 349.
Werner, R. 368.
Wheeler, H. L. 361.
Wheeler, R. V. 334.
Wijnne, A. J. 397.
Willgerodt, C. 350. 351. 353.
Wood, R. W. 322.
Zilkens, F. 349.
Zumbusch, L. v. 391.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 27. Juli 1903.

10b. P. 14281. **Rauchgase**, Verfahren zur Entschwefelung der — vermittels mit Brennstoff in Stücken geformten Kalkes. Emil Pollacsek, Budapest. 18/2. 1902.

12g. N. 4783. **Katalytische Reaktionen**, Verfahren zur Ausführung —. Dr. Paul Naef, Zürich. 2/5. 1899.

12i. D. 13192. **Thiosäure**, Verfahren zur Abscheidung der — aus Gemischen derselben mit Eisen, Aluminium und anderen Metallen. Dr. Carl Dreher, Freiburg, Baden. 8/1. 1903.

12o. V. 4893. **Acetylphenylglycin-o-carbonsäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. D. Vorländer und Dr. E. Mumme, Halle a. S. 21/11. 1902.

16. F. 15007. **Düngemittel**, Künstliches stickstoffhaltiges —. Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 30/4. 1901.

18a. G. 17549. **Eisenmangan**, Verfahren zur Herstellung von — unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien. Gustave Gin, Paris. 7/3. 1902.

18a. H. 28655. **Eisenerz**, Verfahren zum Brikettieren von feinkörnigem — unter Zusatz von Koks oder Holzkohle und Pech. W. Hufelmann, Duisburg. 1/8. 1902.

18b. B 31810. **Eisen**, Verfahren zum Kohlen flüssigen — durch Einleiten von Aetylen. Charles V. Burton und W. J. Hartley, London. 2/6. 1902.

22f. G. 17539. **Farbstoffe**, Verfahren zur Herstellung benzin- und fettlöslicher —. Gronewald & Stommel, Elberfeld. 25/10. 1902.

26c. T. 8591. **Karburierverfahren**. Dr. Walter Thiem, Halle a. S. 12/12. 1902.

48a. D. 12314. **Metall**, Verfahren zum Überziehen von nichtmetallischen Geweben und ähnlichen Stoffen mit — auf galvanischem Wege. John Andrew Daly, Washington. 4/3. 1902.

Klasse: 30. Juli 1903.

12m. St. 7775. **Thornitrat**, Darstellung von — aus Thoroxalat. Heinrich Stern und Simon Dzierzgowski, St. Petersburg. 26/9. 1902.

12o. B. 25225. **o-Nitrotoluol**, Verfahren zur Oxydation von — in der Seitenkette unter Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 29/7. 1899.

12o. F. 16659. **m-Nitro-o-chlorbenzylsulfosäure**, Verfahren zur Darstellung der —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28/8. 1902.

12q. F. 15857. **Glycolderivate**, Verfahren zur Darstellung aromatischer —. Dr. August Foelsing, Offenbach a. M. 25/1. 1902.

12q. F. 17207. **Amidocarbonsäureester**, Verfahren zur Überführung der aromatischen — in wasserlösliche krystallisierte Verbindungen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 31/1. 1903.

18a. S. 15400. **Metalle der Eisengruppe**, Verfahren und Anlage zur Darstellung der — im elektrischen Ofen. Syndicat de l'acier Gérard (Société Civile d'Etudes), Paris. 6/9. 1901.

30h. S. 17844. **Blutegel**, Verfahren zur Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteiles des —; Zus. z. Pat. 136103. E. Sachsse & Co., Leipzig-Reudnitz. 4/4. 1903.

78c. Sch. 18550. **Sicherheitssprengstoffe**, Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit von gelatinösen —. Dr. F. Schachtebeck, Förde b. Grevenbrück i. Westf. 27/3. 1902.

85b. K. 23616. **Wasserreinigung**, Verfahren und Vorrichtung zum Auflösen von Chemikalien für die — mit Hilfe von Druckluft. Eduard Krause, Düsseldorf. 30/7. 1902.

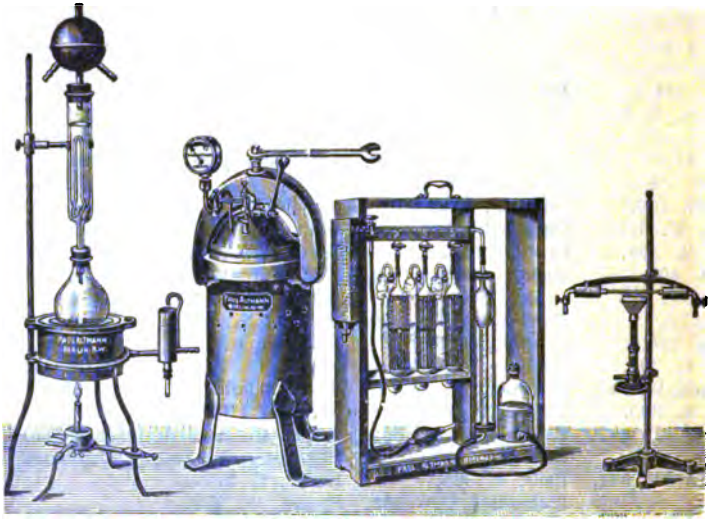
89c. Sch. 17180. **Zucker**, Verfahren zur Extraktion von — mittels Elektrizität; Zus. z. Pat 124430. Graf Botho Schwerin, Wildenhoff. 15/4. 1901.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Cocosnussbutter.

Wer gibt Recept zur Herstellung eines absolut geschmacklosen Productes gegen einmaliges Honorar. Offerten an **Karst, 5 Rue Emile Banning, Ixelles-Bruxelles.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Dr. Sauer und Dr. Göckel,
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Mess-Instrumente** für **Maass-** und **Gasanalyse**, specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preislist. u. Angaben.

Nudelfarbe,

welche hell und gelb färbt. Bemusterte Offerte unter Lit. Sch. N. an **R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6.**

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 7. 1903. Bd. II.
S. 409—476.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Mehring (H.), Schutzaufsatz aus Porzellan auf Wasserbäder 409.

Pip (W.), Neuer Extraktionsapp. 409.

McDonald (J.), Verbesserter Destillationskolben 409.

Ulrich, Aräometer, dessen Belastungskugel eine Öse zum Anhängen verschieden schwerer Körper hat, und welches demgemäfs eine mehrfache Skala aufweist 409.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Erlenmeyer jun. (E.), Neue Isomerie bei Äthylenderivv. 410.

Mittler (S. T.), Molekulargewichtsbest. nach dem Siedeverf. 411.

Ramsay (Sir W.) u. Steele (B. D.), Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbb.: ein Vers., ihr genaues Molekulargewicht zu bestimmen 411.

Speyers (C. L.), Beziehung der Umwandlungswärme zu Änderungen der Dielektrizitätskonstanten und der Volume 411.

Dawson (H. M.), Relative Affinitäten mehrbasischer Säuren 412.

Varley (W. M.), Photoelektrische Entladungen von metallischen Flächen in verschiedenen Gasen 412.

Walker (G. W.), Theorie der Refraktion von Gasen 412.

Philip (J. Ch.), Gefrierpunktskurven für einige binäre Gemische von organischen Substanzen, besonders von Phenolen und Aminen 413.

Skrabal (A.), Zwischenrkk. 413.

Slator (A.), Chemische Dynamik bei den Rkk. zwischen Chlor und Benzol unter dem Einfluss verschiedener katalytischer Agenzien und des Lichtes 413.

Anorganische Chemie.

Ruff (O.) und Plato (W.), Regelmäfsigkeit in der Zus. der niedrigst schmelzenden Mischungen anorganischer Salzpaare 413.

Veley (V. H.), Zersetzungsbedingungen des Ammoniumnitrits 414.

Gray (A.), Stewart (W.), Houstoun (R. A.) und Mc Quistan (D. B.), Strahlung von Helium und Quecksilber im magnetischen Felde 414.

Vigouroux (E.) und Hugot, Siliciumamid und -imid 414.

Scobai (J.), Zers. des Kaliumchlorats nebst einigen Beobachtungen über die Zers. des Natriumchlorats und des Natriumperchlorats 415.
Baur (E.) und Glaessner (A.), Elektromotorisches Verhalten der Oxyde des Cers 415.
Eidmann (W.) u. Moeser (L.), Strontiumferrat 415.
Just (G.), Anodenpotential bei B. von Bleicarbonat und Bleichromat 416.
Gernez (D.), Die Form, welche das Quecksilberjodid stets annimmt, wenn es sich aus einer Lsg. abscheidet 416.
Bonsdorff (W.), Metallammoniakhydroxyde 416.
Bouzat, Cuproammoniumverbb. 417.
Giesel (F.), Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums 418.

Organische Chemie.

Cesàro (G.), Merkwürdige Erscheinung der Orientierung durch Auswalzen 418.
Bouveault (L.) und Blanc (G.), Darst. der primären AA. aus den korrespondierenden Säuren 418.
Pictet (A.) und Klein (E.), Gemischte Anhydride von organischen SS. und Mineralsäuren 419.
Pictet (A.) und Genequand (P.), Acetylchromsäure 419.
Pictet (A.) und Geleznoff (A.), Gemischte Anhydride der Borsäure mit organischen Säuren 420.
Pictet (A.) und Genequand (P.), Bildungsweise des Tetranitromethans 421.
Wieland (H.), Einw. des Stickstoffdioxyds auf organische Magnesiumverbb. 421.
Colson (A.), Neue Bleisäurederivv.: Darst.; thermochemische Unters. 422.
Perkin jun. (W. H.) und Smith (A. E.), Synthese der α,α,γ-Trimethylglutarsäure, der cis- und trans-Modifikation der β-Oxy-α,α,γ-trimethylglutarsäure und der α,α,γ-Trimethylglutakonsäure 422.
Conrad (M.) und Hock (K.), Formaldehydderivv. der Urethane 423.
Panzer (Th.), Oxydation stickstoffhaltiger Stoffe mit Kaliumpermanganat nach A. Jolles 423.
Chrêtien u. Guinchant, Verb. der Ferrocyanwasserstoffsäure mit den organischen Körpern 424.
Sharwood (W. J.), Doppelcyanide des Zinks mit Kalium und Natrium 424.
Orton (K. J. P.), Isomerisation bei Benzolderivv. Die Bedingungen, welche den Austausch zwischen Halogen und Hydroxyl bei Benzoldiazoniumhydroxyden beeinflussen 425.
Fichter (F.) und Fröhlich (J.), Formazylfarbstoffe 426.
Lemoult (P.), Organische, phosphorhaltige Base, ihre Darst. und einige ihrer Salze 427.
Reverdin (F.) u. Crépieux (P.), Nitrierung des Acetylguajakols 428.
Alway (F. J.), Nitrosobenzaldehyde 428.
Alway (F. J.) u. Walker (A. B.), Nitrosobenzoesäureester 429.
Chambers (V. J.), 3-Nitrophtalylchlorid und dessen Verhalten gegen Ammoniak und aromatische Amine 430.
Dunlap (F. L.) u. Cummer (F. W.), Einw. der Natriumsalze zweibasischer SS. auf Anilinhydrochlorid und von Anilin auf Phtalylchlorid und Succinylchlorid 431.
Erlenmeyer jun. (E.), Konstitution der α-Oxolaktone 432.
Dimroth (O.) und Feuchter (H.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester 433. — Kohlenoxydspaltung des α-Brompropionylphenylessigesters 436.
Lander (G. D.) u. Jewson (F. T.), Iminoäther, welche o-substituierten Amiden der Benzolreihe entsprechen 437.
Kunckell (F.), Homologe des Propenyl- und Butenylbenzols 437.
Vorländer (D.), Anlagerung von Malonester an α,β-ungesättigte Ketone und Säureester 438.
Moore (F. J.), Derivv. der p-Sulfozimtsäure 438.
Gregory (T. W. D.) u. Perkin jun. (W. H.), Hexamethylenoktocarbonsäure und die cis- und trans-Modifikation der Hexamethylentetracarbonsäure(Hexahydropyromelittsäure) 439.
Haller (A.) und Desfontaines (M.), Der durch Einführung ungesättigter Radikale auf das Drehungsvermögen aktiver Moleküle ausgeübte Einfluſs. α-Allyl- oder Propyl-δ-methyl-β-cyklopentanoncarbonsäureester 440.
Bistrzycki (A.) u. Herbst (C.), Chromogen der Oxytriphenylmethanfarbstoffe, das Diphenylchinomethan 440.
Vongerichten (E.) u. Bock (C.), Rkk. der Di- und Triphenylmethangruppen 441.
Deichler (Ch.) u. Weizmann (Ch.), Nitro- und Aminoverbb. des Mono- und Dioxynaphtacenchinons 442.
Herzig (J.) und Pollak (J.), Brasilin und Hämatoxylin 443.
Garrett (F. Ch.) und Smythe (J. A.), Im schottischen Schieferöl enthaltene Basen 443.
Book (G.), Acetonylnitromekonin und die Reduktion desselben 443.
Decker (H.) und Stavrolopoulos (A.), Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile 444.
Edinger (A.) und Ritsema (J. C.), Thioakridon und Selenakridon 445.
Schlotterbeck (J. O.) u. Watkins (H. C.), Alkaloide von Adlumia Cirrhosa 447.
Frerichs (G.), Einw. hoher Temperaturen auf Alkaloide beim Schmelzen derselben mit Harnstoff. Narkotin und Hydrastin 447.
Lees (F. H.) und Shedden (F.), Elektrolytische Reduktion von Pheno- und Naphtomorpholonen 447.
Büttner (E.), Umsetzungen des 2,4,6-Trichlorpyrimidins 448.

Levene (P. A.), Darst. und Analyse einiger Nukleinsäuren 449.
Hüfner (G.), Sauerstoffkapazität des Blutfarbstoffs 449.
Levene (P. A.), Chemie der Glucothionsäure aus dem Tendomucin 450.

Physiologische Chemie.

Garrod (A. E.), Chemische Individualität und chemische Mißbildungen 450.
Gram (B.), Proteïnkörner im Samen der Ölgewächse 450.
Wefers-Bettink (H.) u. Heyl (J L.), Vorläufige Unters. von Kilangit, einem Fischgift 451.
Windisch (R.), Sonnenblumensamenkuchen 451.
Gerber (E.), Chemische Bestandteile der Parakresse (Spilanthes oleracea. Jacquin) 451.
Charabot (E.) und Hébert (A.), Einfluß der Natur der äußeren Umgebung auf die B. und Entw. der Riechstoffe bei den Pflanzen 452.
Pekelharing (C. A.) u. Huiskamp (W.), Natur des Fibrinferments 452.
Iwanoff (L.), Fermentative Zers. der Thymonukleïnsäure durch Schimmelpilze 453.
Senter (G.), Wasserstoffsuperoxyd-zersetzendes Enzym des Blutes 453.
Guthrie (Ch. C.), Einw. von Formaldehyd auf Hämolyse und Blutgerinnung 453.
Abderhalden (E.) u. Bergell (P.), Abbau der Peptide im Organismus 454.
Ellinger (A.), Indolb. und Indikanausscheidung beim hungernden Kaninchen 454.
Loeb (J.), Relative Giftigkeit von destilliertem Wasser, Zuckerlsgg. und Lsgg. von einzelnen Bestandteilen des Seewassers für Seetiere 454.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Schweitzer (G.), Behandlung der Milch im Haushalte unter spezieller Berücksichtigung des Milchpasteurisierapparates von Dr. E. Kobrak 455.
Beger (C.), Formaldehyd zur Konservierung der Milch für analytische Zwecke 455.
Szilágyi (J.), Zus. der Ungarweine und ihrer Asche 455.
Gautier (A.) und Halphen (G.), Eigenschaften gegorener Fll. Unterscheidung der mit A. versetzten Moste (Mistellen) von den Likörweinen und künstlichen Weinen 456.
Wiley (H. W.), Zulässige Zuckermenge in importierten Ananaskonserven 457.
Abderhalden (E.), Zus. des Kochsalzsurrogates der Eingeborenen von Angoniland (Britisch Zentralafrika) 457.
Gonnet (J.), Verfälschung des Kaffees 457.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 457.
Stich (C.), Reindarst. und Entfärbung des Viscins 457.
Witte (R.), Zincum oxydatum pur. Ph. IV. 458.
Wobbe (W.), Prüfung von Á. und Narkosenäther 458.
Schoorl (N.), Unters. von Phenol 459.
Witte (R.), Löslichkeit der äth. Öle in verdünntem Weingeist 459.
Chattaway (W.) u. Moor (C. G.), Aschengehalt von Rohdrogen und ihrer Mischungen 459.
Lèger (E.), Unters. einfacher Drogen 459.
Frerichs (G.), Wertbest. der Ipecacuanhawurzel 460.
Burgess (H. E.), Reiner und käuflicher Zibet 460.

Analytische Chemie.

Matthes (H.) und Wagner (B.), Quantitative Bestst. wässriger Lsgg. mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer 461.
de Saporta, Neue gasometrische Methode mit Rücksicht auf die Titration des käuflichen Weinsteins 461. — Kaliumbest. auf gasvolumetrischem Wege 461.
Grégoire (A.), Best. des im W. gelösten Sauerstoffs 461.
de Koninck (L. L.), Analyse der nitrathaltigen Wässer und über die Best. der Nitrate nach dem Verf. von Schulze-Schloesing 461.
Witte (R.), Borax als Urmaß in der Sättigungsanalyse 462.
Goldberg (A.) und Naumann (K.), Paranitrophenol als Indikator 462.
Raschig (F.), Neue Methode, Schwefelsäure zu bestimmen 462.
Müller (W. J.), Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat 462.
Kutscher (F.) u. Steudel (H.), Stickstoffbest. nach Kjeldahl 463.
Kellner (O.), Vergleichende Stickstoffbest. nach der Methode des Verbandes und der Gunning-Atterbergschen Modifikation der Kjeldahlschen Methode der Stickstoffbest. 463.
Debourdeaux, Volumetrische Best. des Salpeterstickstoffs 463.
Schittenhelm (A.), Methodik der Ammoniakbest. 463.
Fischer (A.), Elektrolytische Best. des Antimons und Trennung desselben von Zinn 464.
Witte (R.), Prüfung von Calcium carbonicum praecip. auf Magnesium 464.
Baubigny (H.), Art und Weise der Oxydation der Mangansalze durch die Persulfate in saurer Lsg. 465.
Dittrich (M.), Neue Methode zur Trennung von Mangan und Eisen 465.
Siemssen (H.), Rk. auf Cocain 466.
Utz, Halphensche Rk. in gefärbter Butter 466.
Soltsien (P.), Sesamölrk. mittels Zinnchlorürs 466.
Ganassini (D.), Methode von Solera und neue Methoden zum Nachw. der Thiocyansäure 466.
Welmans (P.), Kakao und Schokolade 467.

Lehmann (C.), Neue Fettbestimmungsmethode 468.
Smith (W. R.) u. Wade (F. B.), Analytische Konstanten und Zus. des Myrtlewachses 468.
Chuard (E.), Schnellbest. der freien schwefligen S. im Wein 469.
Sostegni (L.) und Prandi (O.), Milchsäure im Wein 469.
Albahary, Neue Bestimmungsmethode der Oxalsäure im Harn, in den Nahrungsmitteln etc. 469.
Moor (W. O.), Wahrer Harnstoffgehalt des menschlichen normalen Harns, und eine Methode, denselben zu bestimmen 469.

Technische Chemie.

Rohland (P.), Konstitution des Portlandcementes 470.
Stockmeier (H.), Chemische Metallbearbeitung und verwandte Zweige 470.
Mastbaum (H.), Portugiesisches Bienenwachs 470.
v. Georgievics (G.), Färbungen von Säurefarbstoffen und Salzfarben 470.
Schaposchnikoff (W.) u. Minajeff (W.), Erhöhtes Anfärben der mercerisierten Baumwolle und dessen Ursachen 471.
Ris (Ch.), Chargebest. auf Seide unter Anwendung von Flußsäure 472.
Rathgen (F.), Konservierung von Altertumsfunden aus Eisen und Bronze 472.

Patente.

Knapstein (C.), Darst. von Farbkörpern in Pulverform aus Alizarin- oder anderen Beizenfarbstoffen 472*.
Marino (P.) und Marino (G.), Behandlung von Holz zwecks Herstellung sehr poröser Behälter und Diaphragmen für Primär- und Sekundärbatterien, elektrolytischer Apparate u. dgl. 472*.
Thrupp (E. Ch.), Verflüssigung von Luft 473*.
Coulin (P.), Darst. eines Pseudojononhydrats 473*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Darst. von Xanthin 474*.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. einer Quecksilberoxychloridverb. 474*.
Gin (G.), Darst. von Siliciumeisen unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien 474*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. beizenfärbender Diazofarbstoffe für Wolle 475*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von 1,4,5,8 Tetraaminoanthrachinon 475*.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Darst. von am Methankohlenstoff methylierten Akridinfarbstoffen 476*.

Bibliographie 476.

Namenregister.

Abderhalden, E. 454. 457.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation 474.
Albahary 469.
Alway, F. J. 428. 429.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 475.
Baubigny, H. 465.
Baur, E. 415.
Beger, C. 455.
Bergell, P. 454.
Bistrzycki, A. 440.
Blanc, G. 418.
Bock, C. 441.
Boehringer (C. F.) & Söhne 474.
Bonsdorff, W. 416.
Book, G. 443.
Bouveault, L. 418.
Bouzat 417.
Büttner, E. 448.
Burgess, H. E. 460.
Cesàro, G. 418.
Chambers, V. J. 430.
Charabot, E. 452.
Chattaway, W. 459.
Chrétien 424.
Chuard, E. 469.
Colson, A. 422.
Conrad, M. 423.
Coulin, P. 473.
Crépieux, P. 428.
Cummer, F. W. 431.
Dawson, H. M. 412.
Debourdeaux 463.
Decker, H. 444.
Deichler, Ch. 442.
Desfontaines, M. 440.
Dimroth, O. 433. 436.
Dittrich, M. 465.
Dunlap, F. L. 431.
Edinger, A. 445.
Eidmann, W. 415.
Ellinger, A. 454.
Erlenmeyer jr., E. 410. 432.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 475.
Feuchter, H. 433. 436.
Fichter, F. 426.
Fischer, A. 464.
Frerichs, G. 447. 460.
Fröhlich, J. 426.
Ganassini, D. 466.
Garrett, F. Ch. 443.
Garrod, A. E. 450.
Gautier, A. 456.
Geleznoff, A. 420.
Genequand, P. 419. 421.
Georgievics, G. v. 470.
Gerber, E. 451.
Gernez, D. 416.
Gesellschaft für chem. Industrie in Basel 476.
Giesel, F. 418.
Gin, G. 474.
Glaessner, A. 415.
Goldberg, A. 462.
Gonnet, J. 457.
Gram, B. 450.
Gray, A. 414.
Grégoire, A. 461.
Gregory, T. W. D. 439.
Guinchant 424.
Guthrie, Ch. Cl. 453.
Haller, A. 440.
Halphen, G. 456.
Hébert, A. 452.
Herbst, C. 440.
Herzig, J. 443.
Heyl, J. L. 451.
Hock, K. 423.
Houstoun, R. A. 414.
Hüfner, G. 449.
Hugot 414.
Huiskamp, W. 452.
Iwanoff, L. 453.
Jewson, F. T. 437.
Just, G. 416.
Kellner, O. 463.
Klein, E. 419.
Knapstein, C. 472.
Koninck, L. L. de 461.
Kunckell, F. 437.
Kutscher, F. 463.
Lander, G. D. 437.
Lees, F. H. 447.
Léger, E. 459.
Lehmann, C. 468.
Lemoult, P. 427.
Levene, P. A. 449. 450.
Loeb, J. 454.
Marino, G. 472.
Marino, P. 472.
Mastbaum, H. 470.
Matthes, H. 461.
Mc Donald, J. 409.
Mc Quistan, D. B. 414.
Mehring, H. 409.
Minajeff, W. 471.
Mittler, S. T. 411.
Moeser, L. 415.
Moor, C. G. 459.
Moor, W. O. 469.
Moore, F. J. 438.
Müller, W. J. 462.
Naumann, K. 462.
Orton, K. J. P. 425.
Panzer, Th. 423.
Pekelharing, C. A. 452.
Perkin jun., W. H. 422. 439.

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. Nr. 7. 12. August.

Apparate.

H. Mehring, *Schutzaufsatz aus Porzellan auf Wasserbäder.* Der Aufsatz hat die Form einer Lampenkuppel u. trägt innen drei Knaggen, die durch ihre Gröfse erlauben, den Aufsatz auf Abdampfschalen verschiedener Gröfse aufzusetzen, so dafs noch genügend Luft von unten her eintreten kann. Die weitere obere Öffnung ist seitwärts gebogen und erlaubt ein Anschliefsen an eine in der Wand angebrachte Abzugsöffnung. Zu beziehen durch die Porzellan-Manufaktur W. HALDENWANGER in Charlottenburg. (Chem.-Ztg. **27**. 636. 24/6.)
WOY.

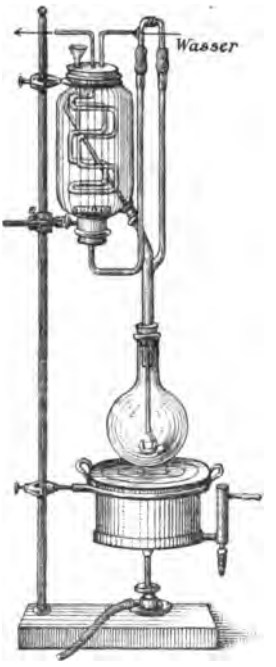


Fig. 8.

W. Pip, *Ein neuer Extraktionsapparat.* Der App. Fig. 8 dient zur Extraktion von Fll. durch Ä. oder sonstige spezifisch leichte Lösungsmittel. Der Apparat gestattet die Anwendung und das mühelose Auswechseln jedes beliebigen Kolbens und extrahiert quantitativ, da der Ätherdampf dem tiefsten Punkte der Flüssigkeit zugeführt wird. Der Deckelstopfen trägt das Kühlrohr und kann ohne Unterbrechung der Extraktion samt diesem vorübergehend herausgehoben werden, wodurch die Lauge jederzeit zugänglich ist. Weder hierzu, noch zum Abnehmen des Kolbens bedarf es eines Lösens der Röhrenverb. Das schräge Überlaufrohr läfst sich durch Verschieben für jede gewünschte Überlaufhöhe einstellen. Zu beziehen durch MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W. (Z. f. angew. Ch. **16**. 657—58. 7/7.)
WOY.

John Mc Donald, *Verbesserter Destillationskolben.* Da die Entfernung fester Rückstände aus den gewöhnlichen Destillierkolben zuweilen Schwierigkeiten macht, wendet Vf. einen Kolben an, der aus zwei auf einander geschliffenen Halbkugeln besteht; die beiden Teile werden durch drei an Glashäkchen befestigte Spiralfedern zusammengehalten. (Chem. News **88**. 16. 10/7.) MITTASCH.

Ulrich, *Aräometer, dessen Belastungskugel eine Öse zum Anhängen verschieden schwerer Körper hat, und welches demgemäfs eine mehrfache Skala aufweist.* Das Aräometer hat drei Skalen, dient unbelastet zum Spindeln von Fll. der D. 0,7 bis 1,0, während für Fll. der D. 1,0—1,5 und 1,5—2,0 mit Quecksilber gefüllte Be-

lastungskörper an die Öse des Senkkörpers angehängt werden. Zu beziehen durch JULIUS BRÜCKNER & Co., Ilmenau. (Chem.-Ztg. **27**. 705—6. 15/7.) WOY.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Erlenmeyer jun., *Über eine neue Isomerie bei Äthylenderivaten.* Wenn auch angenommen werden muſs, daſs in den Äthylenverbb. eine freie Drehung der beiden doppelt gebundenen C-Atome um eine gemeinsame Achse im allgemeinen nicht möglich sein wird, so muſs dies doch unter gewissen Bedingungen geschehen können, da z. B. die Isozimmtsäuren und die Allozimmtsäure sehr leicht in Zimmtsäure überführbar sind. — Gibt man einer der drei erstgenannten SS. das Symbol I. so folgt für die gewöhnliche Zimmtsäure Formel II. Der Übergang der einen Konfiguration in die andere bedingt die Drehung der einen Molekülhälfte um 180°; diese Drehung kann in 2 Richtungen verlaufen und führt nach einer Drehung von 90° zu den Zwischenlagen III. und IV., die einen labilen Gleichgewichtszustand darstellen, von welchem aus ebenso leicht ein Zurückgehen in die ursprüngliche Lage als ein Weitergehen in die neue Lage möglich erscheint. — Die beiden Stellungen III. und IV. sind dadurch charakterisiert, daſs in ihnen C_6H_5, H, COOH

I. $\begin{matrix} C_6H_5 & H \\ COOH & H \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5 & H \\ H & COOH \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} COOH & \\ C_6H_5 & H \\ & H \end{matrix}$ IV. $\begin{matrix} & H \\ C_6H_5 & H \\ & COOH \end{matrix}$

und H sich auf den Ecken eines langgezogenen Tetraeders befinden; die Moleküle erscheinen daher enantiomorph u. werden sich, ähnlich wie 2 entgegengesetzt aktive Moleküle, zusammenlagern können. — Auf Grund dieser Anschauung läſst sich bei Äthylenderivaten eine gröſsere Zahl von Isomeren erwarten, als sie die VAN'T HOFFsche Theorie voraussagt; vielleicht wird man mit ihrer Hilfe beispielsweise die vier isomeren Zimmtsäuren deuten können.

Auch die folgenden Beobachtungen gehören anscheinend in diese Kategorie von Isomerieerscheinungen. Das *Isodiphenyloxäthylamin* kondensiert sich (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 976; C. **1903**. I. 1013) in A. oder Bzl. mit Aldehyden zu Verbb. vom Typus V., die stets nur in einer Form auftreten, obwohl hier eine ähnliche Isomerie zu erwarten ist, wie bei den Oximen. *Zimmtaldehyd* (Anm. In sehr alten Präparaten dieses Aldehyds finden sich durch Oxydation entstandene, geringe Mengen von *Salicylaldehyd.*) liefert mit der racem. Base quantitativ die wl., bei 186° schm., optisch inaktive Verb. VI. — Während nun aber die optisch aktiven Iso-

V. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot OH \\ C_6H_5\cdot CH\cdot N : CH\cdot R \end{matrix}$ VI. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot OH \\ C_6H_5\cdot CH\cdot N : CH\cdot CH : CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

diphenyloxäthylamine mit anderen Aldehyden stets nur je ein Kondensationsprod. ergeben, erhielt man bei der Rk. mit Zimmtaldehyd aus der rechts-, wie auch aus der linksdrehenden Base immer je zwei Verbb. $C_{23}H_{21}ON$, und zwar in etwa gleichen Mengen. — Als linksdrehendes Isodiphenyloxäthylamin mit Zimmtaldehyd in Bzl. erwärmt wurde, fiel ein nach dem Umlösen aus Bzl. bei 189—190° schm., in Lg. unl. Kristallpulver aus; aus der Mutterlauge wurden dagegen in Lg. ll. Kristalle vom F. 131° gewonnen. Beide Kondensationsprodd. sind rechtsdrehend. — Analog wurden aus der rechtsdrehenden Base mit Zimmtaldehyd zwei linksdrehende, gleichfalls bei 189—190° schm. Derivate erhalten. — Alle diese 5 Verbb. $C_{23}H_{21}ON$ wurden beim Erhitzen mit verd. HCl in gleicher Weise unter Abspaltung von

Zimmtaldehyd zers. — Hiernach erscheint es sehr möglich, daſs der Zimmtaldehyd, worauf auch schon ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1814) und NAAR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 244) hinwiesen, nicht der gewöhnlichen Zimmtsäure, sondern der Allozimmtsäure entspricht, und es steht zu erwarten, daſs auch andere Verbb. der Allozimmtsäurereihe sich ähnlich verhalten werden, d. h. daſs z. B. die Allozimmtsäure, welche nach LIEBERMANN in hemiëdrischen Kristallen zu erhalten ist, und auch die sog. β-Bromzimmtsäure mit aktiven Basen zwei Reihen von Salzen bilden werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2340—44. 11/7. [29/6.] Straſsburg. Chem. Inst. von ERLENMEYER & KREUTZ.) STELZNER.

Siegfried Tocche Mittler, *Zur Molekulargewichtsbestimmung nach dem Siedeverfahren.* Die Unters. bezweckte eine direkte Verwendung des RAOULTschen Gesetzes zur Berechnung der Molekulargewichte und insbesondere eine Beantwortung der Frage, ob aus den Kpp. des Lösungsmittels und der Lsg. mit hinreichender Genauigkeit auf den Dampfdruck beider bei derselben Temperatur geschlossen werden kann. Für die Verss. wurde teils ein Hg-, teils ein Luftthermometer verwendet; die Feststellung mehrerer nahe bei einander liegender Punkte eines Teiles der Siedekurve geschah unter vermindertem Druck. Betreffs der Einzelheiten des Verf., der durch Abbildungen wiedergegebenen App. und der Methode der Berechnung sei auf das Original verwiesen. Als Lösungsmittel diente Bzl., A. und Ä., als gel. Stoffe verschiedene organische Verbb. Die nach dem ausgearbeiteten Verf. berechneten Molekulargewichte stimmen mit den bekannten Werten nahe überein, wodurch die Brauchbarkeit der Methode erwiesen wird. (Dissertation **1903**. 57 S. Kiel. Chem. Lab.) MITTASCH.

Sir William Ramsay und **Bertram D. Steele**, *Die Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbindungen: ein Versuch, ihr genaues Molekulargewicht zu bestimmen.* Nach D. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 954. 1030. 1415. 1501; C. **98**. I. 1012. 1013; II. 247. 248) erhält man die genauen Molekulargewichte aus den Dampfdichten, wenn man diese für die Abweichungen von den Gasgesetzen korrigiert und aus den gefundenen Dampfdichten mit Hilfe einer Interpolationsformel diejenigen berechnet, welche sich bei äuſserst kleinen Drucken ergeben, resp. wenn man den Quotienten pv/T, der mit dem Druck sich ändert, für den Druck $p = o$ durch Extrapolation bestimmt. Die Vff. versuchten diese Methode, die bei Gasen ausgezeichnete Resultate gegeben hatte, auch auf Dämpfe anzuwenden, und bestimmten nach einer genau beschriebenen Präzisionsmethode das Volumen gewogener Mengen verschiedener Stoffe im Dampfzustande bei verschiedenen Temperaturen u. Drucken. Untersucht wurden die Dämpfe von *Methylalkohol*, *Äthyläther*, *Benzol*, *Hexan*, *Toluol*, *Diisobutyl* und *Oktan* bei verschiedenen Drucken und 100, 115 und 130°. Für den Ausdehnungskoeffizienten des *Sauerstoffs*, auf dessen Dichte die gemessenen Dichten bezogen wurde, ergab sich, zwischen 0 und 100°, der Wert 0,003 6694.

Die graphisch vorgenommene Extrapolntion der Werte pv/T auf $p = o$ ergab bald gröſsere, bald kleinere Werte des Molekulargewichts als der Formel entspricht. Für Toluol wurde die gröſste Abweichung gefunden, 92,56 statt 92,06, also $^1/_{183}$ des Wertes, für Methylalkohol die kleinste 32,056 statt 32,03. Bei Benzol wurde gefunden 78,21 statt 78,64. Welche Ursache diese Abweichungen bei Dämpfen haben, konnten die Vff. nicht ermitteln. Ausgeschlossen ist die Existenz von „Flüssigkeitsmolekeln" zwischen den gasförmigen nicht. (Z. physik. Ch. **44**. 348 bis 378. 7/7.) BODLÄNDER.

C. L. Speyers, *Beziehung der Umwandlungswärme zu Änderungen der Dielektrizitätskonstanten und der Volume.* Der Ausdruck „chemische Energie" bezeichnet

keine Realität, da sich chemische Energie als solche nicht messen läfst. Der Vf. will einen tieferen Einblick in das Wesen der chemischen Vorgänge dadurch gewinnen, dafs er (analog dem Verf. FARADAYS bezüglich der Elektrizität und des Magnetismus) die Quelle der Erscheinungen nicht in den materiellen Teilchen, sondern im umgebenden Medium sucht. Die Möglichkeit einer rechnerischen Bewältigung der Aufgabe gewähren die Dielektrizitätskonstanten, die zur Aufstellung eines neuen Begriffes, der „dielektrischen Energie", führen. Die entwickelten allgemeinen Gleichungen werden zunächst auf den Fall der Verdampfung angewendet, wo sich die Verdampfungswärme aus den DE.DE. des fl. und gasförmigen Stoffes und aus der D. von Fl. und gesättigtem Dampfe berechnen läfst. In ähnlicher Weise dient die allgemeine Gleichung zur Berechnung der Lösungswärme verschiedener organischer Stoffe in C-haltigen Lösungsmitteln. Die DE.DE., D.D. und Lösungswärmen wurden, wo nicht bekannt, experimentell ermittelt und sind tabellarisch zusammengestellt. Die Abweichungen von der erwarteten Übereinstimmung sind zwar ziemlich bedeutend, jedoch nicht aufserhalb der durch Versuchsfehler bedingten Grenzen. Der Vf. hält es darnach für erwiesen, dafs die Umwandlungswärme von einer Änderung in dem umgebenden Medium stammt, die durch die DE.DE. der Komponenten des Systems gemessen wird. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 61—75. Juli. [Febr.] New-Brunswick. RUTGERS College.) MITTASCH.

Harry Medforth Dawson, *Die relativen Affinitäten mehrbasischer Säuren.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1903**. I. 1393.) Es wurde für *Weinsäure*, *Äpfelsäure*, *Bernsteinsäure* und *Citronensäure* aus vorliegenden Daten die Dissociation nach dem Schema: $RH_2 = RH' + H'$ in 0,25-n. Lsg. berechnet und für die gleiche Konzentration die Dissociation der Anionen der sauren Salze nach dem Schema: $RH' = R'' + H'$. In diesen 4 Fällen ist die zweite Dissociation nur 1% des ersten. Hat man es nicht mit den sauren Salzen sondern mit den freien SS. zu tun, so wird die zweite Dissociation wegen der Ggw. der H-Ionen von der ersten Dissociation noch kleiner, so dafs sie völlig vernachlässigt werden kann. Anders ist es bei mehrbasischen, starken SS., wie z. B. Schwefelsäure. Bei der Best. des Verteilungsverhältnisses einer Base zwischen 2 SS. ist aber auch hier immer zu berücksichtigen, dafs die Dissociation nur zum Teil nach dem einfachen Schema $H_2SO_4 = SO_4'' + 2H'$ erfolgt. (J. Chem. Soc. London **83**. 725—28. Juli.) BODLÄNDER.

W. Mansergh Varley, *Photoelektrische Entladungen von metallischen Flächen in verschiedenen Gasen.* Zur Bestrahlung wurde konstant gehaltenes ultraviolettes Licht von dem Funkenspektrum des Fe in reinem H verwendet, als positive Elektrode diente Zn oder ein anderes Metall. Der Druck der Gase (Luft, CO_2, H, CO) variierte von 760 mm bis 0,0014 mm. Bei Drucken über 1 mm steigt der (in verschiedenen Gasen ungleich starke) Entladungsstrom anfangs mit wachsendem Potential rasch an, dann langsamer und jenseit eines bestimmten kritischen Potentials wieder rascher; ein wirklicher Sättigungsstrom wurde bei diesen Drucken nicht beobachtet, wohl aber bei niedrigerem Druck. (Proc. Royal Soc. London **72**. 11 bis 12. 8/7. [24/4.].) MITTASCH.

George W. Walker, *Theorie der Refraktion von Gasen.* Von der Annahme aus, dafs ein Atom aus einem grofsen positiven und einer gröfseren Zahl kleiner negativer Teilchen bestehe, und dafs ferner die negativen Teilchen an der Oberfläche des positiven in erzwungener Bewegung befindlich sind, wird eine allgemeine Refraktionsformel entwickelt, die den Brechungsindex mit der Molekelzahl, dem Druck und der absoluten Temperatur verknüpft und durch die experimentellen Daten gute Bestätigung findet. (Proc. Royal Soc. London **72**. 24—25. 8/7. [2/5.].) MITTASCH.

James Charles Philip, *Gefrierpunktskurven für einige binäre Gemische von organischen Substanzen, besonders von Phenolen und Aminen.* (J. Chem. Soc. London **83**. 814—34. Juli. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science. — C. **1903**. II. 6.) HENLE.

A. Skrabal, *Zwischenreaktionen.* Vf. wendet sich gegen RIEDEL (S. 91), dessen Ausführungen bezüglich der Zwischenrkk. er als irrig erklärt. (Z. f. angew. Ch. **16**. 621—22. 30/6. [4/6.] Wien.) WOY.

Arthur Slator, *Die chemische Dynamik bei den Reaktionen zwischen Chlor und Benzol unter dem Einfluſs verschiedener katalytischer Agenzien und des Lichtes.* (J. Chem. Soc. London **83**. 729—36. Juli. Leipzig. Physik.-chem. Inst. — C. **1903**. I. 1398.) HENLE.

Anorganische Chemie.

Otto Ruff und **Wilhelm Plato**, *Regelmäſsigkeit in der Zusammensetzung der niedrigst schmelzenden Mischungen anorganische Salzpaare.* An ca. 35 binären und ternären Salzmischungen sind die Erstarrungskurven festgelegt u. einige auffallende Regelmäſsigkeiten beobachtet worden. Manche Salze wurden im Gebläse geschmolzen und, sobald beim Abkühlen die ersten Kristalle sich zeigten, die Temperatur am Pyrometer mit einer Genauigkeit von $\pm 5°$ abgelesen. Diese Operation wurde nach Zusatz einer kleinen Quantität des 2. Salzes wiederholt etc. Höher schm. Salze wurden als Cylinder in einem elektrischen Röhrenofen erhitzt und im Moment des Einsinkens die Temperatur festgestellt. Nach den gewonnenen Zahlen lieferte graphische Interpolation das niedrigst schmelzende Gemisch. Trotz einiger Fehlerquellen erscheint ein Vergleich der FF. unter einander doch berechtigt. In einer Tabelle, welche in sechs Gruppen Barium-, Calcium-, Kadmium-, Kalium-, Natrium- und gemischte Salze umfaſst, sind als erste Komponente jedesmal die niedriger schm. Bestandteile eingetragen. Zum Verständnis der Regelmäſsigkeiten sind im folgenden die beiden ersten Gruppen der von den Vff. mitgeteilten Tabelle angeführt:

1. Komponente	2. Komponente	Anion im Letzteren	k im Mittel	K
		I. Gruppe. Bariumsalze.		
$BaCl_2$ 20 g	BaF_2 2,75 g	F 0,59 g	2,09	
$BaBr_2$ „	BaF_2 1,187 „	F 0,26 „	2,08 | 2,07	
BaJ_2 „	BaF_2 0,75 „	F 0,16 „	2,03 | (K_F = 277)	7,29
$BaBr_2$ „	$BaCl_2$ 1,40 „	F 0,48 „	3,84 | 3,83	
BaJ_2 „	$BaCl_2$ — „	F 0,30 „	3,81 | (K_{Cl} = 527)	7,42
$BaCl_2$ „	$BaSO_4$ — „	SO_4 — „		
		II. Gruppe. Calciumsalze.		
$CaCl_2$ 20 g	CaF_2 4 g	F 1,95 g	6,93 | 7,14	
$CaBr_2$ „	CaF_2 1,8 „	F 0,89 „	7,12 | (K_F = 286)	
CaJ_2 „	CaF_2 1,2 „	F 0,58 „	7,36 |	7,52
$CaBr_2$ „	$CaCl_2$ — „	Cl — „		
CaJ_2 „	$CaCl_2$ 7,5 „	Cl 4,8 „	61,4	—
CaJ_2 „	$CaBr_2$ — „	Br — „		

1. Innerhalb der ersten 5 Gruppen ist die Menge desselben Anions in der zweiten Komponente stets umgekehrt proportional dem Atomgewicht des Halogens der entsprechenden ersten Komponente. I. $pH = p_1H_1 = k$, wenn p u. p_1 die Mengen

Anion in g der zweiten, H und H_1 = Atomgewicht des betreffenden Halogens der ersten Komponente bedeuten. k ist in der Tabelle auf 1 Teil der ersten Komponente berechnet, eingetragen. 2. Diese für die *Fluoride* berechneten Fluorkonstanten der verschiedenen Metalle sind unter sich umgekehrt proportional deren Atomgewichten II. $k_{Ba} \cdot Ba = k_{Ca} \cdot Ca = K$. Natrium zeigt eine Ausnahme, indem $k_{Na} = 138{,}5$ halb so grofs ist, als man erwarten sollte. Setzt man den doppelten Wert ein, so läfst sich aus I. und II. eine Gleichung III. $p = K_F : MH$ aufstellen, welche die Fluormenge für 1 Teil *Halogensalz* in 5 Gruppen bestimmt. 3. An den Konstanten für die anderen Anionen lassen sich die unter 2. genannten Regelmäfsigkeiten nicht in demselben Umfange nachweisen. Wenige Salzpaare scheinen dieselben zu erweitern, andere Ausnahmen zu bilden. Die Konstanten für Cl bei den Bariumsalzen und für SO_4 bei den Kadmiumsalzen verhalten sich zu den entsprechenden für Fluor, wie die Molekulargewichte dieser Anionen, so dafs folgende Formel am Platze ist: $p = Kh : HM = 7{,}4h : HM$ (h = Molekulargewicht des Anions der 2. Komponente, K = neue Konstante = 7,4 im Mittel). Diese ist mit kleinen Ausnahmen für alle Gemische der drei ersten Gruppen gültig und in der letzten Kolumne der Tabelle verzeichnet. Für die K-Salze gilt eine ähnliche Beziehung. 4. Die sechste Gruppe enthält Salzpaare mit verschiedenem Kation und Anion, und man erkennt, „dafs die Mengen Chlornatrium in den eutektischen Mischungen mit den Halogenkaliumsalzen unter einander umgekehrt proportional sind den Atomgewichten der mit Kalium verbundenen Halogene. An sich ist aber diejenige Menge NaCl nötig, welche den gleichen Cl-Gehalt hat wie die nach Gruppe IV. (vgl. das Original) gefundene Menge KCl.“ Zwischen $BaCl_2$ und $CaCl_2$, $CdCl_2$, $SrCl_2$ gilt das gleiche Gesetz. Eine Erklärung für diese Beziehungen kann bisher nicht gegeben werden. Es scheint, dafs sie sich um so weiter verfolgen lassen, je weiter die FF. der Einzelsalze auseinander liegen. Folgende FF. wurden beobachtet:

BaF_2	1280°	CaF_2	1330°	CdF_2	über 1000°	KF	885°	NaF	980°
$BaCl_2$	960°	$CaCl_2$	780°	$CdCl_2$	590°	KCl	790°	NaCl	820°
$BaBr_2$	880°	$CaBr_2$	760°	CdJ_2	350°	KBr	750°	NaBr	765°
BaJ_2	740°	CaJ_2	740°	$CdSO_4$	1000°	KJ	705°	NaJ	650°
						K_2SO_4	1050°	Na_2SO_4	880°.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2357—68. 11/7. [19/6.] Berlin. I. Chem. Inst.) MEUSSER.

Victor Herbert Veley, *Die Zersetzungsbedingungen des Ammoniumnitrits.* (J. Chem. Soc. London **83**. 736—49. Juli. — C. **1903**. II. 10.) HENLE.

Andrew Gray, Walter Stewart, Robert A. Houstoun u. **D. B. Mc Quistan**, *Strahlung von Helium und Quecksilber im magnetischen Felde.* Für einige Linien des Heliums (5016, 5876, 6678) und eine Hg-Linie (5461) wurde experimentell bestätigt, dafs bei der Zerlegung im magnetischen Felde die Änderung der Wellenlänge ($d\lambda$) für jede Komponente einer Spektrallinie der Feldstärke proportional ist; der aus den Beobachtungen ermittelte Wert e/m beträgt ca. 12.10^6. (Proc. Royal Soc. London **72**. 16—21. 8/7. [27/4.].) MITTASCH.

Em. Vigouroux und **Hugot**, *Über das Siliciumamid- und -imid.* Durch Einw. von NH_3 auf Siliciumchlorid unterhalb 0° entsteht Siliciumamid. Zur Reindarst. dieses Körpers verwendeten Vff. mit Erfolg den von HUGOT früher benutzten App. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 5; C. **1900**. II. 835). Die Rk. verläuft, wie bereits LENGFELD (Amer. Chem. J. **21**. 531; C. **99**. II. 173) angegeben hat, im Sinne der Gleichung: $SiCl_4 + 8\,NH_3 = Si(NH_2)_4 + 4\,NH_4Cl$. Weifses, amorphes, nur unterhalb 0° beständiges Pulver, unl. in fl. NH_3, wird durch W. gemäfs der Gleichung:

$Si(NH_2)_4 + 2\,H_2O = SiO_2 + 4\,NH_3$ zers. Oberhalb 0° zerfällt das Amid in $2\,NH_3$ und Siliciumimid, $Si(NH)_2$. Bei 120° (im Vakuum bereits vor 100°) ist die Zers. beendigt. Amorphes, sehr beständiges Pulver, zers. sich selbst im Vakuum bei einer Temperatur nahe dem F. des Glases noch nicht, läfst sich andererseits auch nicht in das Amid zurückverwandeln, wird durch W. im Sinne der Gleichung: $Si(NH)_2 + 2\,H_2O = SiO_2 + 2\,NH_3$ zerlegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1670—72. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

Jon Scobai, *Über die Zersetzung des Kaliumchlorats nebst einigen Beobachtungen über die Zersetzung des Natriumchlorats und des Natriumperchlorats.* Es wurde festgestellt, dafs bei der Zers. des Kaliumchlorats in keinem Stadium ein Gleichgewicht eintritt, sondern dafs neben einander zwei Rkk. erfolgen. Die Hauptrk. ist bei 395° $4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$; daneben findet schon bei den niedrigsten Temperaturen die Zers. statt: $KClO_3 = KCl + 3O$. Reines Kaliumperchlorat zersetzt sich unterhalb 411° nicht merklich. Nach der Geschwindigkeit der beiden Rkk. in ihrer Abhängigkeit von den Mengen der reagierenden Stoffe ist die Hauptrk. entsprechend der Gleichung eine Rk. erster Ordnung, die Nebenrk. eine solche vierter Ordnung. Die beiden Rkk. verlaufen mit gleicher Reaktionsordnung neben einander auch in Schmelzen von $KClO_3$ in KNO_3. Analog wie Kaliumchlorat zers. sich auch Natriumchlorat. Das Natriumperchlorat liefert ebenso wie andere Perchlorate bei seiner Zers. Chlorat, Chlorid und Sauerstoff. Kaliumnitrat zers. sich nicht bei 410° und wirkt bei dieser Temperatur auf Chlorkalium und Kaliumperchlorat nicht ein. (Z. physik. Ch. **44**. 319—47. 7/7. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

E. Baur und **A. Glaessner**, *Über das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers.* Es wurde geprüft, ob sich ein aus Cero- u. Ceritlsgg. oder Cerperoxydlsgg. mit unl. Elektroden aufgebautes Element zur Umwandlung der freien Energie von Brennmaterialien in elektrische Energie verwandeln lasse. Es wurde zunächst die EMK. von Platinelektroden in Lsgg., die Cero- neben Cerisulfat oder die Nitrate enthielten, gegen die Normalelektrode gemessen, u. es wurde die Abhängigkeit der EMK. von der relativen Konzentration der beiden Cersalze festgestellt. Die Oxydationswirkung der Nitratlsgg. ist gröfser als die der Sulfatlsgg. Auch findet in ihnen, namentlich im Lichte, eine Selbstreduktion zu Cerosalz unter Sauerstoffentw. statt. In alkalischem Lösungsmittel wurde das Oxydationspotential von Cero-Cerisalzmischungen und von Ceri-Cerperoxydmischungen untersucht. Setzt man zu der sauren oder alkalischen Cerolsg. ein Reduktionsmittel, so kann man auf Kosten dieses der Zelle beständig Strom entnehmen, indem das durch die Stromentnahme oxydierte Cerosalz durch das Reduktionsmittel reduziert wird. Es wirkt aber von den angewandten Reduktionsmitteln nur der Traubenzucker bei gewöhnlicher Temperatur genügend schnell. Bei 70° wirken auch Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sägemehl, Holzkohle und Ammoniak. Verwendet man als Anode ein unangreifbares Metall in Cerilsg., das mit Sauerstoff umspült wird, so erhält man zwar bei offener Kette Spannungen bis 0,7 Volt, doch sinken diese auch bei schwacher Stromentnahme bei geschlossener Kette bis auf wenige Millivolt. Es erscheint deshalb ausgeschlossen, dafs man Brennstoffelemente mit wss. Lsgg. von Cerosalzen für praktische Stromentnahme je wird herstellen können. (Z. f. Elektrochemie **9**. 534—39. 25/6. München. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

W. Eidmann und **L. Moeser**, *Über Strontiumferrat.* Zur Darst. dieses Salzes der *Eisensäure* gießt man eine Lsg. von 10 g K-Ferrat (J. pr. Chem. [2] **56**. 431; C. **98**. I. 367) in 30 ccm W. unter Umrühren in eine bei 20° gesättigte $SrBr_2$-Lsg. ein, wäscht den dunkelroten Nd. mit gesättigter $SrBr_2$-Lsg., dann mit 85%ig. u. absol.

A., schliefslich mit Ä. Ausbeute 4 g. Das Präparat ist mit ca. 2% KBr, 19% $SrCO_3$ und 18% wasserhaltigem Ferrihydroxyd verunreinigt, also nur etwa 61%ig. W. zers. es rasch unter O-Entw., sowie B. von $Fe(OH)_3$ und $Sr(OH)_2$, wirkt aber nur wenig lösend. Alkalisalzlsg. nehmen das Sr-Ferrat reichlicher auf und zers. es langsamer; in A., Ä., gesättigter $SrBr_2$-Lsg. ist es unl.; SS. zers. momentan unter O-Entw. — Schon bei gelindem Erwärmen zerfällt das Salz vollständig unter O-Abgabe; der hinterbleibende gelbbraune Rückstand entwickelt mit W. lebhaft Sauerstoff und geht bei starkem Erhitzen an der Luft unter O-Aufnahme in eine schwarze Verb. über. Mit wss. Lsgg. der Alkalisulfate, -carbonate und -oxalate, sowie mit Ca- und Mg-Sulfat setzt sich Sr-Ferrat unter Abscheidung der wl. Sr-Salze um; aus dem Filtrat können durch A. die Ferrate von K, Cs und Rb gefällt werden, während die Lsgg. von Na-, Li-, Ca- und Mg-Ferrat durch A. sofort zers. werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2290—91. 11/7. [26/6.] Gieſsen. Univ.-Lab. d. Prof. NAUMANN.) STELZNER.

G. Just, *Über Anodenpotential bei Bildung von Bleicarbonat und Bleichromat.* In Fortführung der Verss. von ISENBURG (Z. f. Elektrochemie **9**. 275; C. **1903**. I. 1112) wollte der Vf. prüfen, wie es kommt, daſs die Spannung des Bleies in einer Lsg., die Natriumchlorat und Natriumcarbonat enthält, allmählich von 0,2 auf 1,4 gegen die Normalelektrode steigt. Es war zu erwarten, daſs entweder das Potential des Bleies oder das des Bleisuperoxyds auftritt, aber nicht ein allmählicher Übergang des einen zum anderen. Es ergibt sich aus den Verss., die mit wechselnden Carbonatkonzentrationen und wechselnden Klemmenspannungen angestellt wurden, daſs sich anfangs ein niedriges Bleipotential von etwa 0,2 Volt ausbildet, daſs allmählich sich auf der Anode ein Bleicarbonatnd. absetzt, der dicht haftet u. die Stromdichte an den freibleibenden Stellen der Bleioberfläche erhöht. Bei steigender Stromdichte steigt die Spannung des Bleies gegen die Lsg., wie besondere Verss. ergaben, sehr stark an. Das Blei geht dabei noch in Form zweiwertiger Ionen in Lsg., deren Konzentration unmittelbar an der Anode ungeheuer groſs sein muſs. Allmählich steigt infolge der fortschreitenden Verkleinerung der Bleioberfläche durch den Bleicarbonatnd. die Stomdichte und damit die Spannung so hoch an, daſs letztere den Wert erreicht, wobei Bleisuperoxyd sich abscheiden kann u. auch tatsächlich abscheidet. (Z. f. Elektrochemie **9**. 547—49. 2/7. Karlsruhe. LE BLANC.) BODLÄNDER.

D. Gernez, *Über die Form, welche das Quecksilberjodid stets annimmt, wenn es sich aus einer Lösung abscheidet.* (Ann. Chim. Phys. [7] **29**. 417—32. Juli — C. **1903**. II. 97). DÜSTERBEHN.

W. Bonsdorff, *Beiträge zur Kenntnis von Metallammoniakhydroxyden.* (Vergl. EULER, S. 187.) I. Potentialmessungen lehren, daſs der Molekularkoeffizient des NH_3 im *Kadmiumammoniakhydroxyd* das Vierfache desjenigen des Cd ist, dem komplexen Kation also die Formel $Cd(NH_3)_4$ zukommt (vgl. die Tabellen des Originals). Zink wandert nur zur Kathode und kann nicht als Zinkat gebunden sein; der Molekularkoeffizient ist 3, das Kation also wahrscheinlich $Zn(NH_3)_3$. — II. Nach Leitfähigkeitsmessungen ist *Silberammoniakhydroxyd* stärker als Bariumhydroxyd dissociiert, die Kurven beider haben den gleichen Verlauf. Mit wachsendem NH_3 steigt die Leitfähigkeit erst wenig und geht dann geradlinig hinab. Bei Cu-, Ni-, Cd- und Zn-Hydroxyd in NH_3 steigt die Leitfähigkeit bis 3- oder 4-n. Ammoniak und verläuft dann ziemlich den Barium- und Silberkurven parallel. Dem Silberammoniakhydroxyd folgt zunächst die Kadmiumverb., dann Cu und Ni, zuletzt im Abstande Zn. — III. Messung der Hydroxylionen erfolgte nach dem Vorgang von KOELICHEN durch Best. der Spaltungsgeschwindigkeit von Diacetonalkohol zu

Aceton auf dilatometrischem Wege. Dabei fand sich im allgemeinen Proportionalität zwischen diesen Werten und jenen der Leitfähigkeit, jedoch nicht in allen Fällen, weil die dilatometrische Messung wohl keinen exakten Maſsstab für Hydroxylionenkonzentration liefert. Bei einer Mischung von Bariumhydroxyd und NH_3 setzt sich die Geschwindigkeit ungefähr additiv zusammen aus den Konstanten der Bestandteile, beim Cu dagegen wachsen die Konstanten mit zunehmendem NH_3-Gehalt. Vielleicht wird im letzteren Fall eine Base gebildet, welche gröſseren NH_3-Gehalt hat und stärker dissociiert ist. — IV. Löslichkeitsverss. sind noch nicht beendet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2322—26. 11/7. [25/6.] Breslau. Phys.-chem. Abt. des Chem. Inst.) MEUSSER.

Bouzat, *Cuproammoniumverbindungen*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1902**. II. 100. 184. 319. 691 und 1243). Nachzutragen ist folgendes: Die korrespondierenden wasserfreien Cuproammoniumchloride und -sulfate bilden sich aus dem Cuprisalz u. Ammoniakgas unter nahezu gleicher Wärmeentw. Man muſs daraus schlieſsen, daſs diese Verbb. komplexe Radikale enthalten, die unverändert aus der einen in die andere Verb. übergehen. Das Ammoniak verbindet sich, indem es sich mit einem Cuprisalz vereinigt, mit dem Metall; hieraus ergiebt sich die Konstitution der Radikale. In diesen ist der H des Ammoniums durch ein Kupferatom und andere Ammoniumgruppen ersetzt. — Die bei den Cuproammoniumsalzen gefundenen Beziehungen werden durch andere, analoge Ammoniumverbb., besonders durch solche der Salze der Magnesiumreihe bestätigt. Man kann diese Verbb. mit den substituierten organischen Ammoniaksalzen vergleichen, dagegen nicht mit den Hydraten, denen sie so oft an die Seite gestellt worden sind.

Kristallisierte Cuproammoniumchloride: Vf. stellte auſser dem von KANE beschriebenen Hydrat $CuCl_2 \cdot 4\,NH_3 \cdot H_2O$ 3 weitere kristallinische Hydrate dar, und zwar: $CuCl_2 \cdot 4\,NH_3 \cdot 2\,H_2O$, $CuCl_2 \cdot 5\,NH_3 \cdot {}^3/_2\,H_2O$ und $CuCl_2 \cdot 2\,NH_3 \cdot {}^1/_4\,H_2O$. Das Hydrat $CuCl_2 \cdot 5\,NH_3 \cdot {}^3/_2\,H_2O$ wird erhalten, wenn man eine ammoniakalische Kupferchloridlsg. auf —15° abkühlt oder in diese Lsg. bei 0° NH_3-Gas einleitet. Kleine dunkelblaue Kristalle, l. in W., scheidet mit viel W. Cuprihydrat ab, geht beim Erhitzen in $CuCl_2 \cdot 2\,NH_3$ über. Bildungswärme: $CuCl_2$ (fest) + 5 NH_3 (Gas) + ${}^3/_2\,H_2O$ (fl.) = $CuCl_2 \cdot 5\,NH_3 \cdot {}^3/_2\,H_2O$ (fest) = + 84,1 Cal., $CuCl_2$ (fest) + 5 NH_3 (Gas) + ${}^3/_2\,H_2O$ (fest) = $CuCl_2 \cdot 5\,NH_3 \cdot {}^3/_2\,H_2O$ (fest) = + 81,7 Cal. Das Salz verliert über KOH in einer NH_3-Atmosphäre nur 1 Mol. W. = $CuCl_2 \cdot 5\,NH_3 \cdot {}^1/_2\,H_2O$; Bildungswärme = + 83,9, bezw. + 83,1 Cal. Das Hydrat $CuCl_2 \cdot 4\,NH_3 \cdot 2\,H_2O$ entsteht beim Verdunstenlassen einer ammoniakalischen Kupferchloridlsg. bei gewöhnlicher Temperatur in einer NH_3-Atmosphäre oder beim Erkaltenlassen einer konz., h., mit A. versetzten, ammoniakalischen Kupferchloridlsg. Dunkelblaue Kristalle, verhält sich wie das vorhergehende Hydrat. Bildungswärme: + 2 H_2O (fl.) = + 79,0 Cal., + 2 H_2O (fest) = + 75,9 Cal. — Das Hydrat $CuCl_2 \cdot 2\,NH_3 \cdot {}^1/_4\,H_2O$ wird durch unvollständige Fällung einer 50° h. ammoniakalischen Kupferchloridlsg. durch h. A. erhalten. Blaugrüne, mkr., schwach nach NH_3 riechende Kristalle, wird wie das Anhydrid durch W. zers. Bildungswärme: + ${}^1/_4\,H_2O$ (fl.) = + 46,6 Cal., + ${}^1/_4\,H_2O$ (fest) = + 46,2 Cal. Vermutlich ist das KANEsche Hydrat $CuCl_2 \cdot 5\,NH_3 \cdot H_2O$ identisch mit dem Hydrat + 2 H_2O und aus letzterem durch Verwittern entstanden.

Kristallisiertes Cuproammoniumsulfat: Bekannt ist nur das Hydrat $CuSO_4 \cdot 4\,NH_3 \cdot H_2O$ von BERZELIUS. Neue Hydrate von anderem NH_3-Gehalt darzustellen, gelang nicht. Das Hydrat $CuSO_4 \cdot 4\,NH_3 \cdot {}^3/_2\,H_2O$ entsteht beim Verdunstenlassen einer ammoniakalischen Cuprisulfatlsg. über Kalk, beim Fällen einer solchen Lsg. durch A., beim Erkaltenlassen einer derartigen, h., konz. Lsg. oder beim Einleiten von NH_3 in eine solche Lsg. Gleicht in seinen Eigenschaften dem Chlorid

$CuCl_2 \cdot 4\,NH_3 \cdot {}^3/_2\,H_2O$. Bildungswärme: $+ {}^3/_2\,H_2O$ (fest) = + 78,05 Cal., $+ {}^3/_2\,H_2O$ (fest) = + 75,70 Cal.

Vf. hat ferner die Bildungswärme der beiden Doppelsalze $CuSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ und $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$ und die sich bei der Umwandlung des Cuproammoniumchlorids und -sulfats (mit 2 Mol. NH_3) in diese Doppelsalze entw. Wärme bestimmt. Bildungswärmen: $CuCl_2$ (fest) + 2 NH_4Cl (fest) = −0,7 Cal., $CuCl_2$ (fest) + 2 NH_4Cl (fest) + 2 H_2O (fl.) = −2,40 Cal., + 2 H_2O (fest) + −5,50 Cal., $CuSO_4$ (fest) + $(NH_4)_2SO_4$ (fest) = +3,55 Cal., $CuSO_4$ (fest) + $(NH_4)_2SO_4$ (fest) + 6 H_2O (fl.) = +24,0 Cal., + 6 H_2O (fest) = +14,6 Cal. Umwandlungswärmen: $CuCl_2 \cdot 2\,NH_3$ (fest) + 2 HCl (Gas) = +38,9 Cal., $CuCl_2 \cdot 4\,NH_3$ (gel.) + 4 HCl (gel.) = +31,75 Cal. $CuSO_4 \cdot 2\,NH_3$ (fest) + H_2SO_4 (fest) = +26,30 Cal., $CuSO_4 \cdot 4\,NH_3$ (gel.) + 2 H_2SO_4 (gel.) = +40,0 Cal. — Kupferoxyd und NH_3 verbinden sich unter geringem Energieverlust, dagegen vollzieht sich die Umwandlung des gebildeten Kupferoxydammoniaks in ein Cuproammoniumsalz und diejenige des letzteren in das korrespondierende Doppelsalz unter beträchtlicher Wärmeentw. (Ann. Chim. Phys. [7] **29**. 305—83. Juli.) DÜSTERBEHN.

F. Giesel, *Über Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums.* MARCKWALD beobachtete auf Wismut in salzsaurer Lsg. von Wismut-Polonium einen Nd., der α-Strahlen aussandte, und hielt ihn für ein neues dem Te nahestehendes Element. Vf. konnte mit seinen Poloniumpräparaten keinen Nd. erzielen, wohl aber die Entsendung der genannten Strahlen bestätigen. Kürzlich hatte er nun beobachtet, daſs auch Platin und Palladium, in gleicher Weise behandelt, auf dem Zinksulfidschirm das für die α-Strahlen charakteristische Scintillieren hervorrufen. Dies brachte ihn auf den Gedanken, daſs Polonium nichts als durch Radium aktiviertes Bi sei, und die blanken Oberflächen von Platin und Palladium schienen ihm die Entfernung jeder Spur des primär aktiven Reagenzes zu ermöglichen. Ein frisch abgespaltenes Wismutfragment zeigte nun in der Tat nach 1—2 Tage langem Verweilen in Radiumbromid intensive α- und keine β-Strahlung. Die Verss. an Platin u. Palladium fielen im gleichen Sinne aus, und der Platindraht zeigte auch wenig oberhalb der Fl., wo er nur mit Luft in Berührung gewesen war, eine wirkende Zone. Die so induzierte Aktivität läſst keine Abnahme erkennen. Die bei diesen Verss. in Lsg. gegangenen, geringen, als Sulfide gefällten Palladium- u. Wismutmengen zeigen β-Strahlung. CURIES Beoachtung der Wärmeerzeugung durch Radium konnte leicht an 0,7 Radiumbromid mit einem Thermometer bestätigt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2368—70. 11/7. [2/7.].) MEUSSER.

Organische Chemie.

G. Cesàro, *Eine merkwürdige Erscheinung der Orientierung durch Auswalzen.* Führt man über eine auf einer Glasplatte befindliche erstarrte Wachsschicht unter schwachem Druck einen Spatel hin, so erfährt die schon vorher kristallinische M. eine bestimmte kristallographische Orientierung, die durch optische Methoden beobachtet wurde; Erdwachs verhält sich ähnlich. Die Erscheinung erinnert an Beobachtungen von SPRING über den Einfluſs des Druckes auf feine Pulver. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 432—38.) MITTASCH.

L. Bouveault und **G. Blanc**, *Darstellung der primären Alkohole aus den korrespondierenden Säuren.* Die Methyl- und Äthylester der Fettsäuren werden, wie Vff. gefunden haben, durch Na in Ggw. von absolut. A. im Sinne der folgenden Gleichungen zum korrespondierenden A. reduziert:

$$R\cdot COOC_2H_5 + 2\,H_2 = R\cdot CH_2OH + C_2H_6O,$$
$$R\cdot COOC_2H_5 + Na_2 + 3\,C_2H_6O = R\cdot CH_2OH + 4\,C_2H_5ONa.$$

Man löst 1 Mol. Ester in dem 3—4fachen Gewicht absoluten A. und bringt diese Lsg. mit Hilfe eines Tropftrichters langsam in einen mit Rückflufskühler versehenen Kolben, der 6 Atome Na in grofsen Stücken enthält. Nach beendigter Rk., die so geleitet wird, dafs die M. sich stets im lebhaften Sieden befindet, erhitzt man einige Stunden im Chlorcalciumbad weiter, bringt ev. durch weiteren Alkoholzusatz das gesamte Na in Lsg., läfst erkalten, versetzt mit W., um das Alkoholat zu zers. und den nicht reduzierten Ester zu verseifen, und destilliert den Äthylalkohol und den neugebildeten A. durch Wasserdampf ab. — Vff. haben auf diese Weise den *Caprylsäuremethylester* zu über 50% in *Oktanol-1*, Kp_{17}. 96°, übergeführt. Etwa 5% wurden in das Glykol, $C_7H_{15}\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot C_7H_{15}$ (wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Stereoisomeren), Kp_{10}. ca. 200°, erstarrt beim Abkühlen, verwandelt, der Rest wurde als caprylsaures Na wiedergewonnen. *Oktylacetat*, farblose Fl., Kp_{15}. 98°. *Methyloktyläther*, Kp_{20}. 75°. *Phenylurethan*, $C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus Oktanol und Carbanil in Ggw. von PAe., Kristalle aus Holzgeist, F. 74°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1676—78. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

Amé Pictet, *Über gemischte Anhydride von organischen Säuren und Mineralsäuren.* Der wesentliche Inhalt der vorliegenden Abhandlung wurde vom Vf. bereits vor längerer Zeit publiziert (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2526; C. **1902**. II. 439); als neu kommen die in Gemeinschaft mit **E. Klein** gemachten Beobachtungen über Salze und Ester der *Diacetylorthosalpetersäure* hinzu. Erwärmt man $AgNO_3$ mit einem Überschufs von Eg. zum Sd., so findet teilweise Lsg. statt; beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln aus, deren Analysenzahlen auf die Formel $(CH_3CO)_2NOH(OAg)_2$ hinweisen, wonach sie als das Disilbersalz der Diacetylsalpetersäure aufzufassen wären; färbt sich an feuchter Luft allmählich schwarz unter Totalverlust seines Essigsäuregehaltes; explodiert bei 172° heftig. — Quecksilberoxydsalz, $(CH_3CO)_2N(OH)O_2Hg$, entsteht beim Erwärmen von Quecksilberoxydulnitrat mit überschüssigem Eg.; farblose Kristalle vom F. 205°; l. in SS., unl. in A. und Ä.; färbt sich an der Luft gelb; Alkalien fällen aus der Lsg. in SS. HgCl; W. zers. es unter B. eines basischen Nitrats.

Alkohole zers. Diacetylsalpetersäure leicht, jedoch ohne dafs B. von Estern dieser S. stattfindet. Ebensowenig gelang es, Salpetersäure- und Essigsäureester direkt unter B. diacetylsalpetersaurer Ester zu vereinigen. (Arch. Sc. phys. nat. Genève **15**. 589—611. [15/6.].) HÖNIGSBERGER.

Amé Pictet u. **P. Genequand**, *Über Acetylchromsäure.* Im Anschlufs an ihre Unterss. über Diacetylorthosalpetersäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2526; C. **1902**. II. 439; vgl. auch das vorstehende Ref.) haben die Vff. unternommen, auch andere anorganische Anhydride auf ihr Additionsvermögen mit organischen Säuren zu prüfen. Es ist ihnen gelungen, Phosphorsäureanhydrid, Metaphosphorsäure, Schwefelsäureanhydrid, Arsentrioxyd, Chromsäure- u. Borsäureanhydrid in dieser Richtung erfolgreich zu verwenden. Bis jetzt sind nur die Unterss. über Chrom- u. Borsäure zu einem gewissen Abschlufs gebracht.

Die beim Lösen von CrO_3 in Eg. zu beobachtende schwache Wärmeentw. und Farbenänderung deutet schon auf eine Verb. beider Substanzen hin. Dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen dunkelbraunen, Eg.- und CrO_3-haltigen Firnis, aus dem sich der Eg. durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln nicht entfernen läfst. Um die Verbindung zu isolieren, versetzt man zweckmäfsig die ursprüngliche essigsaure Lsg. in der Kälte mit Bzl., Chlf. oder CCl_4; es fällt eine rotbraune, halbflüssige Masse aus, die durch Aus-

kochen mit CCl_4 von der anhaftenden Essigsäure befreit u. schließlich im Vakuum getrocknet wird. Auf diese Weise wird eine dunkelbraune, amorphe M. erhalten, deren Analyse zeigt, daſs sie aus 1 Mol. CrO_3 und 1 Mol. Essigsäure besteht. Die Vff. betrachten sie als *Monoacetylchromsäure*, $HO \cdot CrO_2 \cdot O \cdot COCH_3$; ll. in Aceton und Essigäther, swl. in Bzl. und Chlf., unl. in Ä., PAe., CS_2 und CCl_4; l. in k. W. unter Zerfall in die Komponenten. Gegen Wärme ist die Acetylchromsäure sehr unbeständig; sie zers. sich bei 140°, selbst in einer CO_2-Atmosphäre; beim Liegen an der Luft zerfällt sie in CrO_3 und Eg. Die oxydierenden Eigenschaften der Acetylchromsäure sind geringer als die der Chromsäure selbst; A. wird erst nach einiger Zeit oxydiert. Durch Lösen in Essigsäureanhydrid findet unter heftiger Rk. B. einer Verb. statt, deren Analysenzahlen auf *Diacetylchromsäure* stimmen.

Auſser mit Essigsäure konnte nur noch mit Buttersäure eine der Acetylchromsäure ähnliche *Verbindung* $CrO_2(OH)(C_4H_7O_2)$ erhalten werden; dunkelbraunes, amorphes Pulver. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2215—19. 11/7. [22/6.] Genf. Chem.-pharm. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

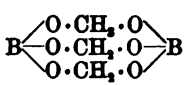
Amé Pictet u. **Antonine Geleznoff**, *Über gemischte Anhydride der Borsäure mit organischen Säuren.* Erwärmt man Borsäureanhydrid mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so löst es sich auf; beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einer festen M., die durch Lösen in Eg. u. Fällen mit Ä. gereinigt wird; auf diese Weise erhält man das neutrale *Essigsäureborsäureanhydrid*, $B(OCOCH_3)_3$, farblose, abgeplattete Nadeln aus Eg. vom F. 121°; es entsteht auch beim Behandeln von Borsäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, bei Anwendung des letzteren in einer Ausbeute von 99%; die vorgenommenen analytischen und Molekulargewichtsbestst. bestätigen die von den Vff. aufgestellte Formel. Die Verb. ist nicht unzers. destillierbar; beim Liegen an der Luft oder Lösen in W. wird sie in die Komponenten gespalten; ll. in Chlf., Aceton und Essigäther, zl. in Eg., wl. in Bzl.; unl. in Ä., PAe. und CCl_4.

Alkohole wirken auf das Essigsäureborsäureanhydrid unter quantitativer B. der neutralen *Borsäureester* und freier Essigsäure ein:

$$B(OCOCH_3)_3 + 2R \cdot OH = B(OR)_3 + 3CH_3 \cdot CO_2H;$$

in keinem Falle wurde, auch nur in untergeordnetem Maſse, die B. von Essigestern und freier Borsäure beobachtet; die Rk. kann als Darstellungsweise der Borsäureester dienen.

Glykol setzt sich mit Essigborsäureanhydrid unter B. des neutralen *Äthylenborats* (s. nebenstehende Formel) um; weiſse Krystalle vom F. 100°; K. 271—272°; wl. in w. A., sonst unl.; wird durch W. zersetzt. Mit Glycerin entsteht das bereits bekannte *Glycerylborat*, $C_9H_5O_3B$. Analog reagieren Phenole. Mit Phenol selbst wurde *Triphenylborat*, $(C_6H_5O)_3B$ — weiſse Nadeln aus PAe. vom F. 50° — erhalten; mit α-Naphtol *Tri-α-naphtylborat*, $(C_{10}H_7O)_3B$; farblose Nadeln aus Bzl. vom F. 84—85°; ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf.; mit β-Naphtol das bereits bekannte *Tri-β-naphtylborat.*



Viele organische Säuren reagieren mit dem Essigsäureborsäureanhydrid, indem in doppelter Umsetzung Essigsäure frei wird und das gemischte Anhydrid der Borsäure und der angewandten S. entsteht:

$$(CH_3 \cdot CO_2)_3B + 3C_6H_5 \cdot CO_2H = (C_6H_5 \cdot CO_2)_3B + 3CH_3 \cdot CO_2H.$$

Die Rk. erfolgt schon beim Erhitzen des entsprechenden Gemisches auf dem Wasserbade. So wurden erhalten: *Borsäuretrichloressigsäureanhydrid*, $(CCl_3CO_2)_3B$; farblose Kristalle (aus Aceton), F. 165°; ll. in A. u. Ä., unl. in Bzl., PAe. u. CCl_4.

— *Borsäure-n-buttersäureanhydrid*, $(C_4H_7O_2)_3B$, fl., D^{22}. 1,064, ll. — *Borsäureisovaleriansäureanhydrid*, $(C_5H_9O_2)_3B$, fl., $D^{21,5}$. 1,024, ll. — *Borsäurestearinsäureanhydrid*, $(C_{18}H_{35}O_2)_3B$, weiße Kristalle aus Aceton vom F. 73°, ll. in Ä., Bzl. u. CCl_4, weniger in k. Aceton. — *Borsäurebernsteinsäureanhydrid*, $(C_4H_4O_4)_3B$, weiße Nadeln aus Bzl. vom F. 145°; ll. in Aceton, sonst unl. — *Borsäuresalicylsäureanhydrid*, $(C_7H_5O_3)_3B$, Nadeln vom F. 258—259°, wl. in w. Bzl., sonst ll. — *Borsäurephtalsäureanhydrid*, $(C_8H_4C_2O_4)_3B_2$, prismatische Nadeln aus Aceton oder Chlf. vom F. 165°, ll. in Aceton, wl. in Bzl. und Chlf., sonst unl. — Alle diese Verbb. verhalten sich wie das Essigsäureborsäureanhydrid selbst. — Sie entstehen ferner noch 1. durch Einw. von Säurechloriden auf das Essigsäureborsäureanhydrid, 2. durch Einw. von Säurechloriden auf Borsäure selbst, 3. durch Zusammenschm. der entspr. Säureanhydride mit Borsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2219—25. 11/7. [22/6.] Genf. Chem.-pharm. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Amé Pictet u. **P. Genequand**, *Über eine Bildungsweise des Tetranitromethans.* Gelegentlich eines Vers., der Acetylorthosalpetersäure durch Einw. von Essigsäureanhydrid 1 Mol. H_2O zu entziehen, beobachteten die Vff. den Eintritt einer sehr heftigen Rk. unter stürmischer Entw. roter Dämpfe. Durch entsprechende Verarbeitung des Reaktionsgemisches konnte eine scharf bei 126° destillierte Fl. erhalten werden, die sich als *Tetranitromethan*, CO_3N_4, erwies. Die B. erfolgt nach der Gleichung:

$$4(CH_3CO\cdot O)_2N(OH)_3 + 4(CO_2CO)_2O = 15CH_3CO_2H + CO_2 + C(NO_2)_4;$$

es wird wahrscheinlich zuerst Trinitroessigsäure gebildet, die unter Abspaltung von CO_2 in Nitroform übergeht; dieses wird dann weiter nitriert. Die Ausbeute an Tetranitromethan entspricht etwa 10% der nach der Gleichung geforderten Menge. Die Entstehung des Tetranitromethans findet auch bei der Einw. von rauch. Salpetersäure auf Essigsäureanhydrid statt; jedoch verläuft die Rk. zu heftig und mit kleinerer Ausbeute. Das Tetranitromethan, welches zuerst von SCHISCHKOFF (LIEBIGS Ann. **119**. 248) auf kompliziertem Wege erhalten wurde, ist eine farblose, bei +13° kristallinisch erstarrende Fl.; D^{13}_4. 1,650, n_D^{17} = 1,43985; durch Lösen in alkoh. NH_3 und Eindampfen der Lsg. entsteht das Ammoniumsalz des *Nitroforms*, $C(NO_2)_3NH_4$; Reduktionsverss. lieferten nur NH_3 u. Methylamin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2225—27. 11/7. [22/6.] Genf. Chem.-pharm. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

H. Wieland, *Über die Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf organische Magnesiumverbindungen.* Während Verbb. des Typus R·Mg·X mit CO_2 Carbonsäuren und mit SO_2 Sulfinsäuren ergeben, führt die Umsetzung mit NO_2 nicht zu analogen SS. R·NO·OH, sondern in der aliphatischen Reihe recht glatt zu *β,β-Dialkylhydroxylaminen*, $R_2N\cdot OH$, und in der aromatischen Reihe zu sehr zers. SS. noch unaufgeklärter Konstitution. Das freie Radikal NO_2 verhält sich demnach wie die Nitroparaffine, $R\cdot NO_2$, welche, wie bekannt, mit Zink- und Magnesiumalkylen die gleichen Hydroxylaminderivate ergeben. — Zur *Darst. von β,β-Diäthylhydroxylamin*, $(C_2H_5)_2N\cdot OH$, leitet man das aus $Pb(NO_3)_2$ entwickelte NO_2 unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit so lange in stark gekühlten, absoluten Ä., bis eine 5%ig. Lsg. entstanden ist. 100 ccm dieser Lsg. läßt man dann unter Schütteln und starker Kühlung sehr langsam zu einer Lsg. von 5 g Mg und 35 g Jodäthyl in Ä. zutropfen, bis KJ-Stärkepapier freies NO_2 anzeigt. Die innerhalb 2 Stdn. ausgefallene, ölige, grünliche Doppelverb. (wohl $(C_2H_5)_2N\cdot O\cdot MgJ$) wird unter Kühlung durch Zutropfen von nur so viel W. zers., daß ein dicker Brei entsteht. Diesem entzieht man die Base durch 12—15maliges Ausäthern. Die Ä.-Lsg. wird an der Kolonne auf 50 ccm eingedampft und mit wasserfreier Oxalsäure gefällt. — Oxalat, $[(C_2H_5)_2N\cdot OH]_2\cdot C_2H_2O_4$.

Nadeln aus wenig Methylalkohol; F. 138°. — Chlorhydrat, $(C_2H_5)_2N \cdot OH, HCl$. Fächerförmige, an der Luft sofort zerfließende Tafeln; F. 63°. Für dieses Salz hat LACHMAN die FF. 55° und 65° angegeben, während BEWAD 72—73° fand. — Die freie Base erhielt Vf. als wasserklare, fäulnisartig riechende Fl. vom Kp_{56}. 76°, die alkal. Cu- und Ag-Lagg., wie auch Au- und Pt-Chlorid rasch reduzierte. — Die Erwartung, daſs *Phenylmagnesiumbromid* mit NO_2 analog Diphenylhydroxylamin ergeben würde, ging nicht in Erfüllung. Als die dunkelviolette, äuſserst zers. Mg-Doppelverb. unter Ä. vorsichtig mit W. zerlegt wurde, schied sich eine ölige, mit SS. unter B. von Phenol verharzende Substanz ab, die mit Alkalien rotviolette Salze lieferte. Von Zinkstaub, FeO, $KMnO_4$ und Bromwasser wurden die alkal. Lagg. entfärbt. — Die wss. Lsg. der zers. Mg-Doppelverb. macht, infolge ihres Gehalts an einem mit Wasserdampf flüchtigen, chinonartigen Körper, aus angesäuerter KJ-Lsg. Jod frei; mit konz. H_2SO_4 färbt sie sich indigoblau. — *Nitrosoverbb.* wirken auf Alkylmagnesiumhaloide nur träge ein; mit *Nitrosodimethylanilin* entsteht eine gelbe, kristallisierte, in Essigsäure unl. Base, deren Salze mit Mineralsäuren karminrot gefärbt sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2315—19. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Albert Colson, *Neue Bleisäurederivate: Darstellung; thermochemische Untersuchung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 675. 891; C. **1903**. I. 919. 1029). Bleiacetat und Bleipropionat verwandeln sich in Eg.-, bezw. Propionsäurelsg. beim Einleiten von Cl in Bleitetraacetat, bezw. -propionat. Anders verhalten sich die Butyrate. Isobuttersäure nimmt die Mennige zwar leicht auf, jedoch läſst sich das Gemisch von Isobutyrat und Tetraisobutyrat durch Kristallisation nicht trennen. Es gelingt indessen die Darst. des *Bleitetraisobutyrats*, $Pb(C_4H_7O_2)_4$, Oktaeder, F. 109°, wenn man das Gemisch von Isobutyrat und Tetraisobutyrat in der Kälte mit Chlor behandelt. Die n. Buttersäure liefert dagegen bei diesen Rkk. nur sehr wenig Bleitetrabutyrat; es bildet sich gleichzeitig in reichlicher Menge basisches Bleioxyd, welches schwer zu entfernen ist. Erhitzt man aber Bleitetraacetat mit der 10fachen Menge n. Buttersäure im Vakuum auf dem Wasserbade, so tritt Umsetzung in Essigsäure und nicht kristallisierbares *Bleitetrabutyrat* ein. In analoger Weise erhielt Vf. das *Bleitetrastearat*, $Pb(C_{18}H_{35}O_2)_4$, weiſse, kristallinische, sich fettig anfühlende M., F. 102—103°, wird durch W., von dem es nicht benetzt wird, nur langsam, durch A. und Alkalien dagegen rasch zers., und das *Bleitetrapalmitat*, $Pb(C_{16}H_{31}O_2)_4$, F. 88—91°.

Die Bleisäurederivate werden durch W. unter Wärmeabsorption zers.: $Pb(C_2H_3O_2)_4$ (fest) + aq. = $PbO_2 \cdot nH_2O + 4\,C_2H_4O_2$ (gel.) = —2,75 Cal.; $Pb(C_2H_5O_2)_4$ (fest) + aq. = —4,9 Cal. Es scheint, daſs diese Verbb. sich in dem W. zuerst unter starker Wärmeabsorption lösen, und daſs diese Lagg. sich dann unter Wärmeentw. zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1664—66. [29/6*.].) DÜSTERBEHN.

W. H. Perkin jun. und **Alice E. Smith**, *Die Synthese der α,α,γ-Trimethylglutarsäure, der cis- u. trans-Modifikation der β-Oxy-α,α,γ-trimethylglutarsäure und der α,α,γ-Trimethylglutakonsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 190.) *trans-β-Oxy-α,α,γ-trimethylglutarsäure* scheidet sich aus w. Äther. Lsg. beim Verdampfen in kristallinischen Krusten ab und ist wl. in Ä., Chlf., all. in W. und A.; ihre Lsg. in Na_2CO_3 entfärbt Permanganat in der Kälte nicht. — *cis-β-Oxy-α,α,γ-trimethylglutarsäure* wird aus Toluol als farbloses, kristallinisches Pulver gewonnen und ist ll. in Ä., W., A., wl. in Bzl., Chlf.; ihre Lsg. in Na_2CO_3 ist gegen Permanganat beständig. — Die bei 88° schm., vermutlich das *Anhydrid der cis-α,α,γ-Trimethylglutakonsäure* darstellende Verb. kristallisiert aus PAe. in farblosen Nadeln und ist unl. in k. W., wl. in k. PAe.; in Na_2CO_3 löst sie sich nur

langsam auf, und die Lsg. reduziert Permanganat schon in der Kälte. — *trans-α,α,γ-Trimethylglutakonsäure*, $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$, kristallisiert aus W. in farblosen Nadeln und ist wl. in Bzl., PAe., ll. in W.; ihre Lsg. in Na_2CO_3 entfärbt $KMnO_4$ sofort in der Kälte; bei der Dest. zers. sie sich partiell in CO_2 und Crotonyldimethylessigsäure, $CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. — *β,γ-Dibrom-α,α,γ-trimethylglutarsäure*, $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$, kristallisiert aus Ameisensäure (D. 1,22) in ockerfarbigen Nadeln und zers. sich beim Erhitzen unter Entw. von Br und HBr. — Die beiden von PERKIN u. THORPE (J. Chem. Soc. London 71. 1182; C. **98**. I. 248) seinerzeit aufgefundenen *α,α,β-Trimethylglutakonsäuren* vom F. 133°, bezw. 148°, sind zweifellos gleichfalls als stereoisomere Modifikationen aufzufassen, u. zwar ist die bei 133° schm. S. als cis-*α,α,β*-Trimethylglutakonsäure (I.),

I. $\begin{matrix} HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ HO_2C \cdot CH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ HC \cdot CO_2H \end{matrix}$

die bei 148° schm. Modifikation als die entsprechende trans-Säure (II.) zu betrachten. (J. Chem. Soc. London **83**. 771—79. Juli. Manchester. The Owens College.) HENLE.

M. Conrad und **K. Hock**, *Formaldehydderivate der Urethane.* Das von CURTIUS (J. pr. Chem. [2] **52**. 225) als Öl beschriebene *Methylendiurethan*, $CH_2(NH \cdot COOC_2H_5)_2$, ist wie folgt leicht kristallisiert zu erhalten. Man l. 178 Teile Urethan in 1000 Teilen k. W. und gibt unter Kühlung 75 Teile 40%ig. Formaldehydlsg., sowie 2—3 Teile konz. HCl hinzu; nach mehreren Tagen saugt man die abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht sie mit k. W. und l. sie mehrmals aus A. oder Bzl. um. F. 131°; wl. in W., ll. in A., Ä. Ausbeute 80%. — Analog ergibt *Methylurethan* mit Formaldehyd bei 125° schm. Kristalle. — Das von BISCHOFF und REINFELD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 39; C. **1903**. I. 502) nur in geringer Menge erhaltene *Anhydroformaldehydurethan* wird am besten durch Zufügen von 20—25 Teilen konz. HCl zu einer Lsg. von 89 Teilen Urethan in der gleichen Gewichtsmenge 40%ig. Formaldehyds dargestellt, wobei die Temperatur auf 70—80° steigt. Nach Ablauf der Hauptrk. erhält man noch einige Zeit im Sieden, fügt dann W. hinzu, äthert aus, macht den Rückstand der Ä.-Lsg. bei 150° wasserfrei, kocht das dicke Öl einige Stunden mit Eg. + Acetanhydrid, verjagt die Essigsäure, gießt den Rückstand in W. und l. mehrfach aus A. um. Kristalle; F. 102°; wl. in h. W., leichter in A., Ä., sll. in k. Bzl. Das Anhydroformaldehydurethan besitzt das Mol.-Gew. $(C_4H_7O_2N)_2$, mithin die Formel $C_2H_5OOC \cdot N<\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}>N \cdot COOC_2H_5$. Im Gegensatz zu dem geschmacklosen Methylendiurethan schmeckt es intensiv bitter. — Beide Formaldehydderivate sind nach v. MEHRING ungiftig und medizinisch unwirksam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2206—8. 15/7. [18/6.] Aschaffenburg. Lab. d. forstl. Hochsch.) STELZNER.

Theodor Panzer, *Untersuchungen über die Oxydation stickstoffhaltiger Stoffe mit Kaliumpermanganat nach A. Jolles.* Durch eine Kritik von JOLLES veranlaßt, hat Vf. Asparagin, Hippursäure, kristallisiertes Oxyhämoglobin (vom Pferd), Kaseïn (nach der Methode von HAMARSTEN dargestellt) und Harnsäure unter möglichst genauer Innehaltung der von JOLLES gegebenen Arbeitsvorschriften in schwefelsaurer Lsg. durch $KMnO_4$ oxydiert. In der nach Oxydation erhaltenen Fl. wurde NH_3 nach SCHLÖSING bestimmt und nur Bruchteile des zu erwartenden N-Gehaltes gefunden, so daß schon hierdurch erwiesen ist, daß auch bei sehr vorsichtiger Oxydation nicht so viel *Harnstoff* gebildet worden sein konnte, als JOLLES angibt. Ferner wurde genau nach den Angaben von JOLLES der gebildete Harnstoff als Oxalat abzuscheiden gesucht. Die erhaltenen Ndd. enthielten überhaupt keinen Harnstoff, stets aber K, Na, NH_3, Mn und Chlor, nie dagegen SO_3. Das Mn ge-

langt in die Oxalatndd. durch Umsetzung gebildeter organischer Salze in A. l. Mn-Salze. Die Mengen der durch Oxalsäure erzielten Niederschläge stimmten im allgemeinen mit den von JOLLES publizierten annäherungsweise überein. Der von JOLLES angegebene Weg der Harnstoffabscheidung ist demnach hierzu vollkommen ungeeignet. Von einer quantitativen Überführung der genannten Substanzen in Harnstoff kann keine Rede sein. Das azotometrische Verf. nach JOLLES hält Vf. angesichts der Aufserachtlassung fast aller bei einer exakten Gasanalyse unerläfslichen Vorsichtsmafsregeln für wertlos. (Österr. Chemiker-Ztg. **6**. 294—96.) WOY.

Chrétien und **Guinchant**, *Verbindung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit den organischen Körpern.* Ferrocyanwasserstoffsäure verbindet sich, wenn sie unter einer Glasglocke mit Ätherdämpfen in Berührung gebracht wird, unter Aufquellen mit 2 Mol. *Äther*, indessen kann sich diese Verb. nur bilden und wieder spalten, wenn ein Katalysator, z. B. Wasserdampf, zugegen ist. Aufserdem kann die Verb. bei 0° bis zu 0,71 Mol. Ä. aufnehmen und mit diesem eine feste Lsg. bilden, deren Konzentration natürlich mit der Temperatur und der Tension der die Atmosphäre bildenden Ätherdämpfe schwankt. In gleicher Weise absorbiert die Ferrocyanwasserstoffsäure die Dämpfe von *Aceton*, *Äthylenoxyd*, *Epichlorhydrin* und *Allylalkohol*. Die katalytische Wirkung des Wasserdampfs ist bei der Acetonverb. eine noch gröfsere, wie bei der Ätherverb. Der Allylalkohol liefert schöne Kristalle, die 4 Mol. A. enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1673—75. [29/6.*].)
DÜSTERBEHN.

W. J. Sharwood, *Die Doppelcyanide des Zinks mit Kalium und Natrium.* Beim Ausfällen von Au und Ag aus den beim Cyanidprozefs erhaltenen Lsgg. mittels metallischen Zn geht Zn in Lsg. Aus den Analysenresultaten läfst sich nicht direkt feststellen, und es ist deshalb noch unentschieden, ob in dieser Lsg. Zn als Zinkat, (K_2ZnO_2), oder als Doppelcyanid, (K_2ZnCy_4), enthalten ist. Vf. hat diese Frage auf indirektem Wege zu entscheiden versucht und hat eingehende Unterss. über die beim Auflösen verschiedener Zinkverbb. in Alkalicyanidlsgg. oder von Zinkcyanid in kaustischen Alkalien eintretenden Rkk. ausgeführt. Weiter wurde zu ermitteln versucht, ob K- u. Na-Verbb., wie es nach den von RAMMELSBERG aufgestellten Formeln K_2ZnCy_4 u. $NaZnCy_3$ zu erwarten wäre, ein verschiedenartiges Verhalten zeigen. Die Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen:

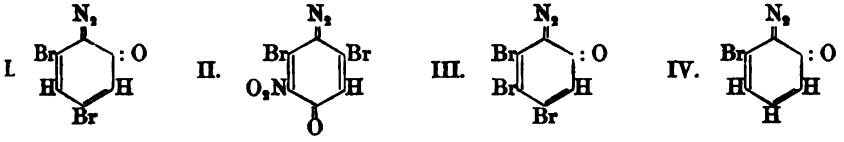
Beim Eindampfen alkal., K, Zn u. Cy enthaltender Lsgg. kristallisiert schnell K_2ZnCy_4 aus und kann leicht rein erhalten werden. Dieses Salz wird auch gebildet, wenn KCy auf $ZnCy_2$ oder ZnO einwirkt. — Wird eine konzentriertere NaCy-Lsg. mit $ZnCy_2$ gesättigt u. eingedampft, so kristallisiert nur sehr schwierig H_2O-haltiges $NaZnCy_3$ aus, das nicht rein erhalten werden kann und durch W. teilweise unter Ausscheidung von basischem Zinkcyanid zersetzt wird. Die zurückbleibende Lsg. enthält Zn u. Cy nahezu im Verhältnis 1 : 4. Wirken verd. NaCy-Lsgg. auf $ZnCy_2$ oder ZnO, oder NaOH auf überschüssiges $ZnCy_2$ ein, so ist in den erhaltenen Lsgg. das Atomverhältnis Zn : Cy ebenfalls annähernd 1 : 4. Sowohl konz., wie verd. Lsgg. enthalten demnach die Verb. Na_2ZnCy_4. — $^1/_{10}$-n. KOH- oder NaOH-Lsgg. lösen nur wenig ZnO. Auch in stark alkal. Lsgg. wird das Zinkat beim Kochen unter Abscheidung von ZnO zersetzt. — $^1/_{10}$-n. KCy-Lsgg. lösen kleine Mengen ZnO vollkommen auf. Bei Ggw. von überschüssigem ZnO tritt eine in zwei Phasen:

$$4KCy + ZnO + H_2O = K_2ZnCy_4 + 2KOH \text{ und}$$
$$10KOH + ZnO = K_2ZnO_2 \cdot 8KOH + H_2O$$

verlaufende Rk. ein. Beim Kochen der Lsg. wird das Zinkat teilweise unter Ausscheidung von ZnO zersetzt. — Verd. NaCy-Lsgg. wirken in genau gleicher Weise

auf ZnO ein. — Verd. KOH-Lsgg. lösen $ZnCy_2$. Ist weniger als 1 Mol. $ZnCy_2$ auf 2 Mol. KOH vorhanden, so wird dasselbe vollkommen entsprechend der Gleichung: $4KOH + 2ZnCy_2 = K_2ZnCy_4 + K_2ZnO_2 + 2H_2O$ unter B. einer bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Lsg. aufgenommen. Beim Kochen wird die Hauptmenge des Zinkats unter Abscheidung von ZnO zers. Bei Überschufs an $ZnCy_2$ steigt der Betrag der aufgenommenen Menge bis zu der dem KOH äquimolekularen Menge. In letzterem Falle beginnt sehr bald die Ausscheidung von ZnO. Bei sehr starkem Überschufs an $ZnCy_2$ ist der Gehalt der Lsg. an Zn und Cy noch etwas gröfser, als der Gleichung: $2KOH + 2ZnCy_2 = K_2ZnCy_4 + ZnO + H_2O$ entspricht, was wahrscheinlich dadurch veranlafst wird, dafs sich etwas $ZnCy_2$ unter B. von NH_3 zers. — NaOH wirkt im allgemeinen in analoger Weise auf $ZnCy_2$ ein. — Da die kaustischen Alkalien äquimolekulare Mengen $ZnCy_2$ unter B. unbeständiger Lsgg. aufnehmen, scheinen zunächst Zn-reichere Verbb. zu entstehen, die entsprechend der Gleichung: $4NaZnCy_3 + Na_2Zn_2O_2 = 3Na_2ZnCy_4 + 3ZnO$ auf einander einwirken. — Trotz der Beständigkeit des Kaliumzinkcyanids scheint in beschränktem Umfange die Rk.: $K_2ZnCy_4 + 2KOH = K_2ZnO_2 + 4KCy + H_2O$ beim Vermischen von Lsgg. des Doppelsalzes mit konz. KOH-Lsgg. einzutreten, da das Goldlösungsvermögen einer Lsg. des Doppelcyanids durch Zusatz von kaustischem Alkali stark erhöht wird, und dieser Zuwachs bei wiederholtem Zusatz gleicher Mengen Alkali jedesmal abnimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 570—96. Juni. [20/3.].) ALEXANDER.

K. J. P. Orton, *Isomerisation bei Benzolderivaten. Die Bedingungen, welche den Austausch zwischen Halogen und Hydroxyl bei Benzoldiazoniumhydroxyden beeinflussen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 194.) Um aus dem bei 24stündigem Stehen einer verd. oder konz. Lsg. von *s-Tribrombenzoldiazoniumacetat* sich bildenden gelben Nd., den HANTZSCH u. POHL als s-Tribromphenylnitrosamin ansprachen, das *3,5-Dibrom-o-chinondiazid* zu extrahieren, kann man ihn entweder mit W. ausschütteln oder in Ä. auflösen und die äth. Lsg. mit HCl behandeln. In letzterem Fall erhält man fast farblose Nadeln, welche das Chlorhydrat des 3,5-Dibrom-o-chinondiazids darstellen; dasselbe gibt im Exsikkator langsam, beim Befeuchten mit W. momentan HCl ab und liefert das freie Chinondiazid (I.): Prismen aus



Ä., F. ca. 140° unter Zers. Auch aus dem Diazoniumcyanid, bezw. -nitrit entsteht das Chinondiazid, wenn man eine verd. wss. Lsg. von s-Tribrombenzoldiazoniumdisulfat mit KCN oder KNO_2 umsetzt; bei Anwendung eines grofsen Überschusses von KNO_2 in sehr verd. Lsg. findet daneben auch ein Ersatz der Diazogruppe durch NO_2 statt, und es resultiert *2,4,6-Tribrom-1-nitrobenzol*, $C_6H_2Br_3(NO_2)$, F. 125°. Neben dem Chinondiazid wird in allen Fällen ein gelbes, amorphes Prod. gebildet, welches vermutlich ein trimolekulares Oxyazokondensationsprod. des Chinondiazids darstellt und am besten in der Weise erhalten wird, dafs man eine wss. Lsg. des Diazoniumdisulfats mit $NaHCO_3$ behandelt und dem nach 24stündigem Stehen abgeschiedenen Nd. durch k. A. das Chinondiazid entzieht; es hinterbleibt ein gelbes Pulver, das sich bei 185—190° zers. und ca. 7,5% N und 61% Br enthält. — Versetzt man eine sehr verd. wss. Lsg. des 3,5-Dibrom-o-chinondiazids mit einer alkal. Lsg. von β-Naphtol und säuert an, so resultiert *3,5-Dibromphenol-2-azo-β-naphtol*,

$C_6H_2Br_2^{2,4}(OH)^1(N_2 \cdot C_{10}H_6OH)^3$, kupferfarbige Platten aus Eg. + Essigsäureanhydrid, F. 214—215°.

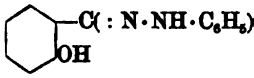
Fügt man eine Lsg. von 1 g s-Tribrombenzoldiazoniumnitrat in 20 ccm W. bei —5° zu einer Lsg. von 25 g KOH in 25 ccm W. und versetzt darauf unter Kühlung mit einer Lsg. von 25 g KOH in 20 ccm W., so erhält man wohlausgebildete Nadeln des K-s-Tribrombenzoldiazotats, die an der Luft wie auch in wss. Lsg. bei Abwesenheit von CO_2 ziemlich beständig sind; in gleicher Weise kann das K-Salz der *s-Trichlorbenzoldiazosäure*, $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2OK$, bereitet werden. Bei Verwendung stärkerer Lsgg. des Diazoniumsalzes findet wieder Austausch eines Halogenatoms gegen Hydroxyl statt; in gleicher Weise werden Lsgg. des K- oder Na-s-Tribrombenzoldiazotats durch Zusatz von Mineralsäuren oder durch Einleiten von CO_2 zers. unter B. des 3,5-Dibrom-o-chinondiazids u. des obengenannten amorphen Kondensationsprod.; auch beim Diazotieren von s-Tribromanilin mittels $NaNO_2$ in Eisessiglsg. werden erhebliche Mengen des Chinondiazids gebildet. — Durch vorsichtiges Vermischen einer Lsg. von K-s-Tribrombenzoldiazotat mit einer Lsg. von β-Naphtol in 10%ig. NaOH unter Zusatz von Na-Dicarbonatlsg. ist *s-Tribrombenzolazo-β-naphtol*, $C_6H_2Br_2^{2,4,6} \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6OH$, zu gewinnen, scharlachrote Nadeln aus Eg. + Essigsäureanhydrid, F. 173—174°, unl. in 10%ig. wss. NaOH, ll. in alkoh. Alkali.

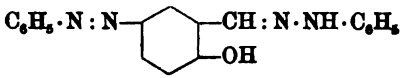
Das durch Zusatz von Amylnitrit zu einer mit H_2SO_4 angesäuerten alkoh. Lsg. von 2,4,6-Tribrom-3-nitranilin in glänzenden Nadeln zu erhaltende, in W. swl. *2,4,6-Tribrom-3-nitrobenzoldiazoniumdisulfat*, $C_6HBr_3(NO_2) \cdot N(HSO_4) : N$, liefert, mit Na-Acetat umgesetzt, *3,5-Dibrom-2-nitro-p-chinondiazid* (II.), goldgelbe Flitter aus sd. A., Zersetzungspunkt 196° (daneben entsteht anscheinend auch ein unbeständiges o-Chinondiazid); *2,3,4,6-Tetrabrombenzoldiazoniumdisulfat*, $C_6HBr_4 \cdot N(HSO_4) : N$ (aus Tetrabromanilin, Nadeln, ll. in Eg., CH_3OH, W.), ergibt mit Na-Acetat *2,3,4-Tribrom-o-chinondiazid* (III.), gelbe Kristalle aus Ä., Zersetzungspunkt 124°. — *3,5-Dibrom-p-toluoldiazoniumdisulfat*, $C_6H_2Br_2^{3,5}(CH_3)^1(N_2 \cdot HSO_4)^4$ (aus 3,5-Dibrom-p-toluidin, farblose Nadeln, aus CH_3OH durch Ä. fällbar, ll. in W., CH_3OH), wird in wss. Lsg. durch Na-Acetat nicht entbromt, u. die Lsg. liefert, mit β-Naphtol gekuppelt, *3,5-Dibrom-p-toluolazo-β-naphtol*, $C_6H_2Br_2^{3,5}(CH_3)^1(N_2 \cdot C_{10}H_6OH)^4$, scharlachrote Nadeln oder Prismen aus Eg., F. 141°. — *2,6-Dibrombenzoldiazoniumdisulfat*, $C_6H_3Br_2 \cdot N_2 \cdot HSO_4$ (aus 2,6-Dibromanilin, Nadeln, ll. in Eg. und CH_3OH) liefert mit Na-Acetat *3-Brom-o-chinondiazid* (IV.), orangefarbige Prismen aus Ä., F. 103° unter Zers., ll. in W. — *2,4-Dichlorbenzoldiazoniumdisulfat*, $C_6H_2Cl_2 \cdot N_2HSO_4$, Nadeln aus A. + Ä., verliert bei der Behandlung mit Na-Acetat kein Cl; in das entsprechende Diazotat verwandelt und bei Ggw. von Na-Dicarbonat mit β-Naphtol gekuppelt, liefert es *2,4-Dichlorbenzolazo-β-naphtol*, $C_{10}H_5(OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_2Cl_2$, scharlachrote Prismen aus Essigsäure, F. 190°, unl. in wss. NaOH, l. in alkoh. NaOH. Versetzt man dagegen eine wss. Lsg. von 2,4-Dichlorbenzoldiazoniumdisulfat mit Na-Dicarbonat, so wird Cl eliminiert und ein Chinondiazid gebildet: beim Hinzufügen einer alkal. β-Naphtollsg. zu der Reaktionsfl. entsteht neben 2,4-Dichlorbenzolazo-β-naphtol *Chlorphenol-2-azo-β-naphtol*, dunkelrote, mkr. Nadeln aus Essigsäure, F. 265°, l. in wss. Alkalien. Auch beim Einleiten von CO_2 in eine Lsg. von 2,4-Dichlorbenzoldiazotat wird Cl abgespalten u. Chinondiazid gebildet. — *2,4-Dibrom-5-nitrobenzoldiazoniumdisulfat*, $C_6H_2Br_2(NO_2) \cdot N_2 \cdot HSO_4$ (aus 2,4-Dibrom-5-nitranilin), wird durch Na-Acetat rasch entbromt und liefert erhebliche Mengen des entsprechenden Chinondiazids. (J. Chem. Soc. London **83**. 796—814. Juli. London E. C. St. Bartholomews Hospital.)

HENLE.

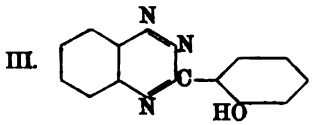
Fr. Fichter und **J. Fröhlich**, *Über einige Formasylfarbstoffe.* Durch Einw. von *Diazobenzol* auf *Salicylaldehydphenylhydrazon* in Ggw. von Alkali erhielten die Vff. *I-o-Oxyformasylbenzol*, $C_{19}H_{16}ON_4$ (s. Formel I.), welches von dem isomeren

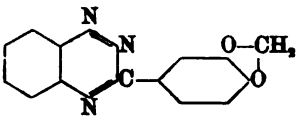
Benzolazosalicylaldehydphenylhydrazon (Formel II.) ganz verschieden ist. Das l-o-Oxyformazylbenzol bildet, aus A. kristallisiert, ein schwarzes Kristallpulver vom

I. 

II. 

F. 164—165°; ll. in Bzl., Chlf., Ä., schwerer in A., PAe.; in Alkali mit brauner Farbe l. Wird die Verb. mit Eg. + konz. H_2SO_4 erhitzt, so kondensiert sie sich zu *o-Oxyphenyl-α-phentriazin*, $C_{13}H_9ON_3$ (Formel III.), Nadeln vom F. 167°, l. in Alkali. — *I-o-Oxyformazylbenzol-III-p-sulfosaures Kalium*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K$, kristallisiert aus A.-Chlf. in schwarzen Nadeln; löst sich in Alkali mit gelber Farbe, die auf Säurezusatz in Rot umschlägt; färbt Seide braunrot. — *I-Methylen-3,4-dioxyformazylbenzol*, $CH_2 : O_2 : C_6H_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$, aus Piperonalphenylhydrazon und Diazobenzol in alkal. Lsg. herstellbar, bildet dunkelrote Nadeln vom F. 156° u. liefert beim Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure das *Methylen-3,4-dioxyphenyl-α-phentriazin*, $C_{14}N_{10}O_2N_3$ (Formel IV.),

III. 

IV. 

gelbe Nadeln, F. 154°. — *I-Methylen-3,4-dioxyformazylbenzol-III-p-sulfosaures Kalium*, $K \cdot C_{20}H_{15}O_5N_4S$, dunkelrote Blättchen aus A., in W. mit roter Farbe l., färbt Seide dunkelrot. — *Nitroformazyl-III-p-sulfosaures Kalium*, $NO_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K$. B. aus Nitroformaldehydrazon und diazobenzolsulfosaurem Kalium. Rote Blättchen, zersetzt sich bei 213°; wl. in A.; in W. mit gelbroter Farbe l.; färbt Seide gelbrot. — *Nitroformaldehyd-α-naphtylhydrazon*, $NO_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. aus Natriumisonitromethan und α-Diazonaphtalin. Dunkelrote Nadeln aus A., F. 120°. — *II-Phenyl-III-α-naphtylformazylbenzol-III-p-sulfosaures Kalium*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3Na$. Dunkles Pulver, in A. violettrot l., in konz. H_2SO_4 rot l.; färbt Seide violett. — *Benzyliden-β-naphtylhydrazon*, $C_{17}H_{14}N_2$. Weiße Blättchen; F. 194°. — *II-Phenyl-III-β-naphtylformazylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$. Dunkle, grün schimmernde Nadeln, F. 172°. — *II-β-Naphtyl-III-phenylformazylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_{10}H_7) \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Dunkelrote Kristallmasse aus A., F. 150°. — *o-Chlorbenzylidenphenylhydrazon*, $C_6H_4Cl \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Fast farblose Tafeln aus A., F. 86°. — *I-p-Chlorformazylbenzol*, $C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Rote Nadeln aus A.; F. 190°. — *I-p-Chlorformazylbenzol-III-p-sulfosaures Kalium*, $C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K$. Rote Nadeln aus A.; in W. mit hellroter Farbe l.; auf Zusatz von Alkali wird die Lsg. dunkelrot; konz. H_2SO_4 löst fuchsinrot; färbt Seide blaustichig rot. — *II-Phenyl-III-α-naphtyl-I-p-chlorformazylbenzol-III-p-sulfosaures Kalium*, $C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3K$. Dunkelrote Blättchen aus A.; in A. mit violetter Farbe l.; färbt Seide violett. (Z. f. Farben- und Textilchemie **2**. 251—53. 1/7. Basel. Univ.-Lab. Abt. I.) PRAGER.

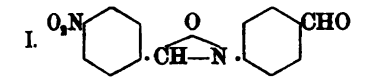
P. **Lemoult**, *Über eine organische, phosphorhaltige Base, ihre Darstellung und einige ihrer Salze.* Es gelingt deshalb nicht, in das durch Einw. von PCl_5 auf Anilin entstehende *Chlorphosphotetranilid*, $PCl(NHC_6H_5)_4$ (GILPIN, Amer. Chem. J. **19**. 352; C. **97**. II. 37), einen weiteren Anilinrest einzuführen, weil dieses Chlorphosphotetranilid, wie Vf. fand, kein Säurechlorid, sondern das Chlorhydrat einer neuen Base, des *Trianilidophenylphosphimids*, $(C_6H_5NH)_3P : NC_6H_5$, ist. — Man er-

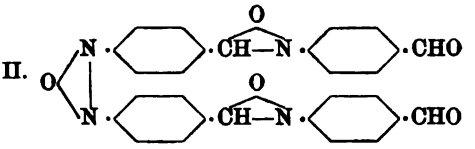
hält das Chlorhydrat (Chlorphosphotetranilid von GILPIN) in schönen Kristallen, wenn man einen grofsen Überschufs von Anilin anwendet und langsam erkalten läfst. Das Rohprod. läfst beim Behandeln mit angesäuertem W. ein Gemisch von Triphenylphosphamid, $PO(NHC_6H_5)_3$, und dem gesuchten Chlorid zurück; ersteres wird durch k. A. entfernt. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder Alkoholatlsg. auf die sd. alkoh. Lsg. des Chlorhydrats entsteht das freie Trianilidophenylphosphimid, farblose Nadeln, F. 232°, unl. in W. Das Sulfat, weifser Nd., aufserordentlich swl. in sd. A., entsteht aus dem Chlorhydrat u. H_2SO_4 oder durch Sättigen der freien Base. Wird sehr viel H_2SO_4 verwendet, so lassen sich aus der alkoh. Mutterlauge des neutralen Sulfats durch Abdampfen kleine, weifse Kristalle des sauren Sulfats, $(C_{24}H_{23}N_4P)H_2SO_4$, gewinnen. Nitrat, $C_{24}H_{23}N_4P \cdot HNO_3$, aus dem Chlorhydrat u. $AgNO_3$, lange Nadeln, F. 240°. Chloroplatinat, gelbe Kristalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1666—68. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

Frédéric Reverdin und **Pierre Crépieux**, *Über die Nitrierung des Acetylguajakols*. Durch Auflösen von Acetylguajakol, $C_6H_3(O \cdot COCH_3)^1(OCH_3)^2$, in einer Mischung von 10 Teilen Eg. und 2 Teilen rauchender HNO_3 hat BARBIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 562) ein Nitroacetylguajakol vom F. 135—136° gewonnen, das bei der Verseifung mit konz. H_2SO_4 ein bei 103° schm. Nitroguajakol und bei der Reduktion ein bei 127° schm. Aminoguajakol lieferte, dem sein Entdecker die Formel $C_6H_2(OH)^1(OCH_3)^2(NH_2)^6$ zusprach. — Dieses Nitroacetylguajakol scheint nur unter besonderen Bedingungen zu entstehen; weder BARBIER, noch den Vffn. gelang seine Wiedergewinnung. Bei allen Verss. entstand entweder das von RUPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2445; C. **97**. I. 1142) aus dem Nitrosoderivat dargestellte *p-Nitroguajakol*, $C_6H_2(OH)^1(OCH_3)^2(NO_2)^4$, vom F. 105°, bezw. primär dessen von MELDOLA (Proceedings Chem. Soc. **1896**. 125; C. **96**. II. 350) beschriebenes, bei 101° schm. Acetylderivat, oder aber es bildete sich beim Arbeiten in der Kälte das bei 122° schm. Dinitroguajakol. — Als der *Toluol-p-sulfosäureguajakolester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2996; C. **1901**. II. 999) in w. Eg. nitriert wurde, entstand ein bei 145° schm. Nitroprod., dessen Verseifung ebenfalls zu dem p-Nitroguajakol vom F. 105° führte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2257 bis 2258. 11/7. [22/6.] Mülhausen. Chemie-Schule.) STELZNER.

Friedrich J. Alway, *Die Nitrosobenzaldehyde*. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 793; C. **1903**. I. 968.) Durch Reduktion der Eg.-Lsgg. aromatischer Nitroverbb. mit Zinkstaub sind in vielen Fällen (vgl. auch das folgende Ref.) die entsprechenden Hydroxylaminderivate zu 45—50% der Theorie erhältlich. — Den *p-Hydroxylaminobenzaldehyd*, $HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, erhält man, entgegen der Angabe der Patentes von KALLE & Co. (C. **97**. I. 351), durch Einw. von Zinkstaub auf p-Nitrobenzaldehyd bei Ggw. von NH_4-Salzen nur in geringer Menge; reichlicher bildet er sich beim allmählichen Eintragen von 4 g Zinkstaub in eine gekühlte Lsg. von 4 g p-Nitrobenzaldehyd in 50 ccm A. + 6 ccm Eg. Die gelbbraune Lsg. scheidet auf Wasserzusatz das Hydroxylaminderivat als gelben Nd. ab; beim Durchleiten von Luft durch die h. Fl. erhält man den N-p-Formylphenyläther des p-Azoxybenzaldoxims; bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. H_2SO_4 oder $FeCl_3$ entsteht ein Gemisch von *p-Nitrosobenzaldehyd* (1,8 g) und *p-Azoxybenzaldehyd* (0,9 g). Beim Schütteln der mit NaOH versetzten alkoh. Lsg. des Hydroxylamins mit Luft, bis die rote Färbung verschwunden ist, wird nur p-Azoxybenzaldehyd (1 g) erhalten, der von kleinen Mengen *p-Azobenzaldehyd* rot gefärbt ist. Letzterer sublimiert bei 150° in orangefarbenen Nadeln fort. Im Reagensglas erhitzt, zers. sich der p-Azoxybenzaldehyd unter Flammenerscheinung; an dieser Eigenschaft ist er auch in unreinem Zustande leicht zu erkennen. — Der *N-p-Formylphenyläther des p-*

Nitrobenzaldoxims (I) bildet sich bei elektrolytischer Reduktion von p-Nitrobenzaldehyd in konz. H_2SO_4 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3037), sowie bei der Reduktion von p-Nitrobenzaldehyd mit Zinkstaub ($^1/_2$ Mol.-Gew.) in Eg.; am besten wird er durch Zufügen der alkoh. p-Hydroxylaminobenzaldehydlsg. aus 5 g p-Nitrobenzaldehyd zu einer eiskalten Lsg. von 5 g p-Nitrobenzaldehyd in 100 ccm konz. H_2SO_4 dargestellt; braungelbe Nadeln aus Pyridin; F. 224°. — Der *N-p-Formylphenyläther des p-Azoxybenzaldoxims* (II) ist früher als „Verb. unbekannter Konstitution" be-

I. 

II. 

schrieben worden. Man erhält ihn 1. durch elektrolytische Reduktion des p-Nitrobenzaldoxim-N-p-formylphenyläthers in konz. H_2SO_4, 2. durch Einw. von Luft auf p-Hydroxylaminobenzaldehyd, 3. bei der Reduktion von p-Nitrobenzaldehyd mit Zinkstaub in Eg. und 4. durch Kondensation von 2 Mol. p-Hydroxylaminobenzaldehyd mit 1 Mol. p-Azoxybenzaldehyd mittels konz. H_2SO_4. Von CrO_3 oder $FeCl_3$ wird er zu p-Nitroso- und p-Azoxybenzaldehyd oxydiert; beim Kochen mit verd. SO_4 entsteht nur der letztere. — Zur *Darst. von p-Nitroso- aus p-Nitrobenzaldehyd* reduziert man wie oben mit Zinkstaub + Eg., oxydiert dann mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. H_2SO_4 und destilliert sofort mit Wasserdampf. Ausbeute: ca. 50% Nitrosoverb., während 22—25% p-Azoxybenzaldehyd im Rückstand bleiben. — Als 20 g *p-Nitrobenzylchlorid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$, in gleicher Weise reduziert und oxydiert wurden, ergaben sich 2 g Nitrosoaldehyd und grofse Mengen einer rötlichen, nicht mit Dampf flüchtigen Substanz. — Mit p-Toluidin in h. Eg. reagiert der p-Nitrosobenzaldehyd unter B. von *p-Azoxybenzyliden-p-toluidin*, $ON_2(C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ (orange Blättchen; F. 188—190°; liefert mit verd. HNO_2 p-Azoxybenzaldehyd), und *p-Toluolazo-p-benzyliden-p-toluidin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Orangerote Blättchen aus Bzl.; F. 170—171° (korr.); ll. in h. Bzl., Eg.; wl. in A. Liefert mit 27%ig. HNO_2 *p-Toluolazobenzaldehyd*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$; rote Nadeln aus Eg.; F. 177,5° (korr.); sublimiert in orange Blättern.

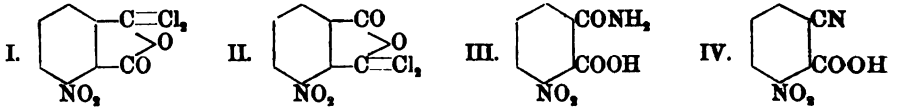
m-Nitrobenzaldehyd wird von Zinkstaub + Eg. nur sehr langsam angegriffen; tropft man aber zu einer Mischung von 5 g Aldehyd, 5 g Zinkstaub und 50 ccm A. 12 g Eg., so scheidet die sich gelbbraun färbende Lsg. einen weifsen Nd. aus, der nach dem Auswaschen mit h. W. und A. einen im wesentlichen aus dem schon bekannten *N-m-Formylphenyläther des m-Nitrobenzaldoxims* bestehenden grauen Rückstand hinterläfst. — Die Lsg. enthält den leicht zers. *m-Hydroxylaminobenzaldehyd*; bei der Oxydation mit CrO_3 oder $FeCl_3$ entstehen 45% der Theorie an mit Dampf flüchtigem *m-Nitrosobenzaldehyd*, neben reichlichen Mengen *m-Azoxybenzaldehyd*. — Die gleiche Ausbeute an Nitrosoverb. erzielt man auch durch 6stdg. Kochen von m-Nitrobenzaldehyd, A., W., Zinkstaub und Salmiak und Oxydation des sich hierbei bildenden gelben Körpers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2303—11. 11/7. [5/7.] University Place. Neb. U. S. A.) STELZNER.

Friedrich J. Alway u. **Arthur B. Walker**, *Die Nitrosobenzoesäureester*. Die o-Nitrosobenzoesäure und deren Ester haben CIAMICIAN und SILBER, wie bekannt, auf photochemischem Wege aus o-Nitrobenzaldehyd dargestellt; die Vff. bereiteten die Nitrosobenzoesäureester nach dem im voranstehenden Ref. beschriebenen Verf. durch Reduktion der zugehörigen Nitrosäureester mit Zinkstaub + Eg. (+ A.) und Oxydation der so gewonnenen Hydroxylaminderivate mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. H_2SO_4. Die gleichzeitig entstandenen Azoxyverbb. bleiben beim Behandeln des Prod. mit

Wasserdampf im Rückstande. — *o-Nitrosobenzoesäuremethylester*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$. Nadeln aus Eg., die bei 153° zu einer smaragdgrünen Fl. schmelzen. — *Äthylester*. Weifses Pulver; schmilzt bei 120—121° zu einer ebenfalls smaragdgrünen Fl. — *m-Nitrosobenzoesäuremethylester*, $C_9H_7O_3N$. Kristalle aus Eg.; F. 93° (korr.); in geschm. Zustande grün, in Lsg. grün oder blaugrün gefärbt. — *m-Azoxybenzoesäuremethylester*, $ON_2(C_6H_4 \cdot COOCH_3)_2$. Orange Nadeln aus Eg.; F. 136—136,5° (korr.); ll. in h. Eg.; wl. in h. A. — *p-Nitrosobenzoesäuremethylester*, $C_9H_7O_3N$. Strohgelbe Nadeln aus A., die bei 128—129,5° (korr.) zu einer grünen Fl. schm. und grüne Lsgg. ergeben; ll. in h. Eg. und A. — *p-Azoxybenzoesäuremethylester*, $C_{16}H_{14}O_5N_2$. Fleischrote Nadeln aus A.; F. 206,5—207,5° (korr.); zl. in h. Eg.; kl. in k. A. — Die rote Färbung des Präparates ist wahrscheinlich durch eine Spur *p-Azobenzoesäuremethylester* bedingt, da R. Meyer u. Dahlem (Liebigs Ann. **326**. 331; C. **1903**. I. 1130) aus den Ag-Salzen der entsprechenden SS. und Jodmethyl den Azoxyester in gelben und den Azoester in roten Nadeln erhalten haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2312—14. 11/7. [5/6.] University Place. Neb. U. S. A.) Stelzner.

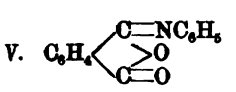
Victor John Chambers, *3-Nitrophtalylchlorid und dessen Verhalten gegen Ammoniak und aromatische Amine*. Durch Einw. von PCl_5 auf 3-Nitrophtalsäure konnte bisher nur 3-Nitrophtalsäureanhydrid neben 3-Chlorphtalsäureanhydrid (Boroschek, Inaugural-Dissertation 1901), bezw. 3-Nitrophtalsäureanhydrid (Levi, Inaugural-Dissertation 1891) erhalten werden. Unter den im experimentellen Teil beschriebenen Versuchsbedingungen hat Vf. *3-Nitrophtalylchlorid* erhalten. Neben der s. Formel sind für diese Verb. noch zwei unsymmetrische Formeln (I. und II.) möglich. Zur Aufklärung der Konstitution wurde die Einw. von Ammoniak, substituierten Ammoniaken, Alkoholen und Phenolen untersucht. In der vorliegenden Abhandlung werden die Verss. mit NH_3 und substituierten Ammoniaken beschrieben.

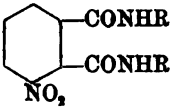
Kuhara (Amer. Chem. J. **3**. 26) hat durch Einw. von trocknem NH_3-Gas auf trocknes Phtalylchlorid Phtalimid, Hoogewerff und Van Dorp (Rec. trav. chim. Pays-Bas **11**. 84; C. **93**. II. 708) durch Einw. von wss. NH_3 in der Kälte o-Cyanbenzoesäure erhalten. Analog wie beim unsubstituierten Chlorid entsteht bei der Einw. von trocknem NH_3-Gas auf trocknes 3-Nitrophtalylchlorid *3-Nitrophtalimid*, F. 215—216°, *3-Nitrocyanbenzoesäure* dagegen konnte durch Einw. von wss. NH_3 auf 3-Nitrophtalylchlorid nicht erhalten werden, und zwar deshalb nicht, weil diese Säure, die bei der Einw. von trocknem NH_3-Gas auf eine trockne äth. Lsg. des Chlorids in der Kälte und darauffolgende Behandlung mit HCl-Gas entsteht, durch W. sofort in das saure NH_4-Salz der 3-Nitrophtalsäure übergeführt wird. Wirkt k., wss. NH_3 auf eine Chlf.-Lsg. des Chlorids ein, so entsteht *3-Nitrophtalaminsäure*. Dafs letzterer S. die Konstitution III. zukommt, wurde dadurch nachgewiesen, dafs sie nach der von Kahn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3561; C. **1903**. I. 153) beim sauren 3-Nitrophtalsäuremethylester angewandten Methode, wie dieser, in m-Nitranilin übergeführt werden kann. Da anzunehmen ist, dafs sich die CN- u. $CONH_2$-Gruppe in gleicher Stellung befinden, mufs der 3-Nitrocyanbenzoesäure die Formel IV., dem 3-Nitrophtalylchlorid die Formel I. zukommen.

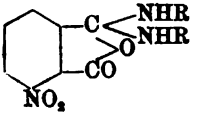


Kuhara u. Fukin (Amer. Chem. J. **26**. 454; C. **1901**. II. 1346) haben durch Einw. von Anilin auf eine äth. Lsg. des Phtalylchlorids bei —10° eine Verb. erhalten, die sie als unsymmetrisches Phtalanil (V.) ansehen. Hoogewerff u. Van

DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 339; C. **1903**. I. 156) haben gezeigt, daſs bei dieser Rk., wie zu erwarten, Phtaldiphenyldiamid entsteht, das beim Umkristallisieren aus Eg. in Phtalanil übergeführt wird. Dementsprechend erhielt Vf. bei analogem Verf. aus 3-Nitrophtalylchlorid u. Anilin (u. entsprechend aus p-Toluidin, m-Nitroanilin u. p-Nitroanilin) nur *3-Nitrophtalanilid*, das jedoch ebenfalls durch Erhitzen mit Eg. in ein Anil übergeführt werden kann. Ob diesen Aniliden die s. Formel (VI.) oder die unsymmetrische (VII.) zukommt, ist unentschieden.

V. 

VI. 

VII. 

Experimenteller Teil. *3-Nitrophtalylchlorid*, $C_6H_3(NO_2)(COCl)_2$. B. 50 g fein gepulverte 3-Nitrophtalsäure (vergl. BOGERT und BOROSCHEK, Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 740; C. **1901**. II. 1158) werden mit 125 g PCl_5 gemischt und im H_2SO_4-Bade allmählich auf 140° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprod. wird mit 400 ccm CCl_4 extrahiert. Kompakte Prismen (aus Ä.), F. 76—77°, wl. in k. CCl_4 oder Lg. Ist in Form guter Kristalle ziemlich beständig, als Pulver sehr unbeständig. — *3-Nitro-1-phtalaminsäure*, $C_6H_3(NO_2)(CONH_2)(COOH)$. B. Eine kleine Menge Chlorid wird in 75 ccm Chlf. in einem Schütteltrichter gelöst, W. u. Stückchen Eis und dann in kleinen Mengen wss. NH_3 zugefügt, bis nach dem Schütteln u. 10 Minuten langem Stehen der NH_3-Geruch nicht mehr verschwindet. Scheidet sich nach dem Ansäuern mit HCl aus der Chlf.-Lsg. in Krusten kleiner, durchscheinender Platten aus. F. je nach Art des Erhitzens 150—157°. Wird bei 160° wieder fest u. schmilzt von neuem unter starker H_2O-Abgabe bei 200—205°. Nach dem Aufhören der Gasentw. ist F. 214—215° (Imid). — *3-Nitrocyanbenzoesäure*, $C_6H_3(NO_2)CN \cdot COOH$. B. 2—3 g Chlorid werden in 150 ccm trocknem Ä. gelöst, in einer Kältemischung auf —5 bis —10° abgekühlt und trocknes NH_3-Gas eingeleitet. Nach beendeter Einw. wird mit trocknem HCl-Gas gesättigt, abgesaugt, die klare äth. Lsg. mit 50 ccm CCl_4 verd. und bei Zimmertemperatur in einem Strome trockner Luft verdampft. Krusten feiner, weiſser Nadeln, F. 99—100°. Wird bei 105° wieder fest und schmilzt ohne Gasentw. bei 214—215° (Imid) von neuem.

3-Nitrophtalanilid, $C_6H_3(NO_2)C_2O_2(NHC_6H_5)_2$. B. Eine auf —8° abgekühlte, äth. Lsg. von Nitrophtalylchlorid wird allmählich mit einer k., äth. Anilinlsg. versetzt, so daſs die Temperatur —5° nicht übersteigt. Der Nd. wird mit verd. HCl und warmem W. ausgewaschen und der Rückstand aus A. kristallisiert. Feine, weiſse, sich verfilzende Nadeln, F. 211—212° (unter Zers.), unl. in W., wl. in k., ll. in h. A. und Eg. Wird beim Kochen mit W. und durch k. NaOH nicht verändert. Beim Kochen mit Eg. wird *3-Nitrophtalanil*, $C_6H_3(NO_2)C_2O_2(:NC_6H_5)$, F. 135°, gebildet. — *3-Nitrophtal-p-toluid*, $C_6H_3(NO_2)C_2O_2(NHC_6H_4CH_3)_2$, F. 223 bis 225° (unter Zers.). — *3-Nitrophtal-p-tolil*, $C_6H_3(NO_2)C_2O_2(:NC_6H_4CH_3)$, F. 152—153°. — *3-Nitrophtal-m-nitranilid*, $C_6H_3(NO_2)C_2O_2(NHC_6H_4NO_2)_2$, F. 225—230° (unter Zers.). — *3-Nitrophtal-m-nitranil*, $C_6H_3(NO_2)C_2O_2(:NC_6H_4NO_2)$, F. 218—219°. — Mit p-Nitranilin wurde analog eine Verb., F. 197—200° (unter Zers.), erhalten, die nicht analysiert wurde, aber wahrscheinlich *3-Nitrophtal-p-nitranilid* darstellt, da beim Kochen mit Eg. *3-Nitrophtal-p-nitranil* entsteht. Gelbe Nadeln, F. 248—249° (unter geringer Zers.) (vergl. BOGERT und BOROSCHEK, l. c.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 601—12. Juni. [6/4.] Columbia Univ. Org. Lab. HAVEMEYER Hall.) ALEXANDER.

Frederick L. Dunlap und **Frederick W. Cummer**, *Die Einwirkung der Natriumsalze zweibasischer Säuren auf Anilinhydrochlorid und von Anilin auf Phtalylchlorid und Succinylchlorid.* Die Unterss. DUNLAPS über die Einw. der Na-

Salze einbasischer SS. auf Anilin- und andere Aminhydrochloride (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 758; C. **1902**. II. 791) wurden von Vff. auf die Na-Salze zweibasischer SS., im besonderem auf Natriumphtalat und -succinat ausgedehnt.

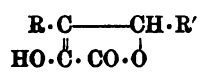
Werden Natriumphtalat und Anilinhydrochlorid zusammen erhitzt, so wird *Phtalanil* gebildet, während aus Natriumsuccinat entsprechend *Succinanilid* und *Succinanil* entstehen. Bei beiden Rkk. werden zunächst die Anilide gebildet, die bei der hohen Reaktionstemperatur in verschiedenem Grade in Anilin und das entsprechende Anil zerlegt werden.

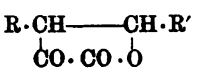
Rogow (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1442; C. **97**. II. 275) hat durch Einw. von Anilin auf Phtalylchlorid in stark gekühlter, alkoh. Lsg. Phtalanilid erhalten. Kuhara und Fukin (Amer. Chem. J. **26**. 454; C. **1901**. II. 1346) geben an, dafs aus Anilin und Phtalylchlorid in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur s-Phenylanil (F. 203°), bei —10° das isomere α-Phenylphtalimid (F. 218°) entstehe. Vff. haben diese Verss. genau nach den Angaben der genannten Autoren wiederholt und erhielten in allen Fällen unabhängig von der Temperatur Phtalanilid als Hauptprod. neben geringen Mengen Phtalanil, dagegen auch nicht spurenweise α-Phenylphtalimid (vgl. dazu Hoogewerff u. Van Dorp, Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 339; C. **1903**. I. 156) (F. des Phtalanilids 240—250°, kann je nach Art des Erhitzens um 20—25° schwanken).

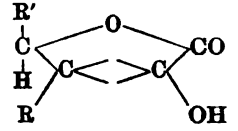
Als Prod. der Einw. von Anilin auf Succinylchlorid konnte nur Succinanilid und Anilinhydrochlorid, aber kein Succinanil isoliert werden. Die B. von Phtalanilid und Phtalanil und von Succinylanilid aus Anilin und Phtalyl-, bezw. Succinylchlorid läfst sich leicht bei Annahme der symmetrischen, aber auch aus den unsymmetrischen Formeln erklären. Jedenfalls liegt kein Grund vor, für Phtal- und Succinanilid eine andere, als die symmetrische Struktur anzunehmen.

Experimenteller Teil. *Phtalanil*, $C_6H_4(CO)_2 : NC_6H_5$. B. Ein Gemisch von 1 Mol. trocknem Natriumphtalat und 2 Mol. Anilinhydrochlorid wird im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 200° erhitzt. Phtalanilid konnte auch beim Erhitzen auf nur 132° nicht isoliert werden. — *Succinanil*, $C_2H_4(CO)_2 : NC_6H_5$, wird aus dem Reaktionsgemisch von Natriumsuccinat und Anilinhydrochlorid nach dem Waschen mit k. W. und verd. HCl durch Extraktion mit h. W. erhalten. Lange Nadeln (aus W.), F. 150°. — *Succinanilid*, $C_2H_4(CONHC_6H_5)_2$, wird aus dem in h. W. unl. Rückstand durch Extraktion mit A. gewonnen. Kristalle (aus A.), F. 226°. Die Ausbeute an Succinanil steigt mit der Höhe der Temperatur. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 612—21. Juni. [1/3.] Univ. of Michigan. Chem. Lab.) Alexander.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Konstitution der α-Oxolaktone.* Es war bisher zweifelhaft, ob die α-Oxolaktone die Enolformel (I.) oder die Ketoformel (II.) besitzen. Zu Gunsten der ersteren sprechen der saure Charakter der α-Oxolaktone u. die Erfahrung, dafs ihre aus den Na-Verbb. dargestellten Alkyl- u. Acylderivate tiefer schm., als sie selbst; für die Ketoformel ist anzuführen, dafs die α-Oxolaktone kein Brom addieren u. leicht in Olefine, CO und CO_2 zerfallen. — Auch folgende stereochemische Überlegung zeigt, dafs nur die Ketoformel richtig sein kann. Diese enthält zwei asymmetrische C-Atome, so dafs die α-Oxolaktone vom Typus II. in

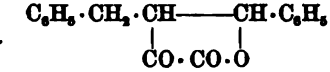
I. 

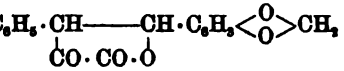
II. 

III. 

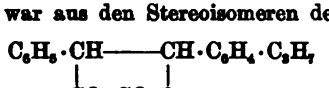
2 racemischen Modifikationen auftreten können. Die Enolformel I. weist dagegen nur ein asymmetrisches C-Atom auf, neben welchem sich eine Doppelbindung

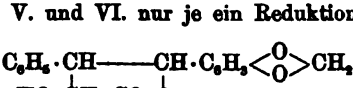
innerhalb des Ringsystems befindet. Für α-Oxolaktone dieses Typus ist nur die Konfiguration III. in *d*- und *l*-Form denkbar; in dieser liegen R und OH in der Ebene des Laktonringes, welche von der Ebene der doppelten Bindung senkrecht geschnitten wird. — Die von der voranstehend entwickelten Theorie erforderten Paare racemischer Keto-α-oxolaktone sind nun bereits in einigen Fällen bekannt: Das β-Benzal-γ-phenyl-α-oxobutyrolakton liefert bei der Reduktion 2 stereoisomere *β-Benzyl-γ-phenyl-α-oxobutyrolaktone* (IV.); eines der letzteren ist auch durch Kondensation von Benzylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd erhältlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1935; C. **1902**. II. 119). — Ferner bilden sich durch Sättigen einer Eg.-Lsg. von Phenylbrenztraubensäure u. Piperonal mit HCl-Gas zwei verschiedene racemische *β-Phenyl-γ-piperonyl-α-oxobutyrolaktone* (V.), die sich beide mit $FeCl_3$

IV. 

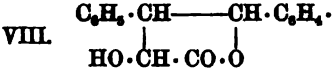
V. 

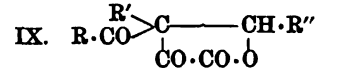
grün färben, sich aber durch die FF. (das leichter l. Stereoisomere schm. bei 208°, das schwerer l. bei 205°), die verschiedene Löslichkeit in A. und auch kristallographisch unterscheiden. — Ein drittes Paar stereoisomerer α-Oxolaktone läfst sich (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 919; C. **1903**. I. 1030) aus Phenylbrenztraubensäure und Cuminol bereiten. Arbeitet man bei Zimmertemperatur im Sommer, so erhält man das *β-Phenyl-γ-cumyl-α-oxobutyrolakton* (VI.) in Tafeln vom F. 186°; in den Wintermonaten entsteht dagegen, neben dieser Form, auch das Stereoisomere, und zwar in zentrisch gruppierten, bei 198° schm. Nadeln. Beide Modifikationen färben sich mit $FeCl_3$ grün und l. sich etwa gleich leicht in A.; durch längeres Kochen mit Eg. geht die hochschm. Form in die tiefer schm. über; durch Kondensation bei 30—40° erhält man nur Tafeln; die *„Selektion"* wird hier demnach vorwiegend durch die Temperatur bedingt. — Während jedes der beiden α-Oxolaktone der Formel IV. bei der Reduktion mit Na-Amalgam 2 verschiedene α-Oxylaktone ergibt, war aus den Stereoisomeren der Formeln V. und VI. nur je ein Reduktions-

VI. 

VII. 

produkt zu erhalten: Die *β-Phenyl-γ-cumyl-α-oxybutyrolaktone* (VII.) schmelzen bei 153° (aus der Verbindung vom F. 205°), beziehungsweise bei 155° (aus der Verbindung vom F. 208°); beide sind auch kristallographisch verschieden. — Das *β-Phenyl-γ-cumyl-α-oxybutyrolaton* (VIII.) aus dem bei 186° schmelzend. α-Oxolakton zeigt den F. 160°; die Reduktion des Stereoisomeren unterblieb aus Mangel an Material. — Die Acylierung der beiden letzterwähnten Paare stereoisomerer α-Oxolaktone führte zu je zwei Acetyl- und Benzoylderivaten; mithin besitzen auch diese letzteren die Ketoform (IX.). — *Acylderivate der β-Phenyl-γ-*

VIII. 

IX. 

piperonyl-α-oxobutyrolaktone. Lakton vom F. 208°: Acetylverb., Nadeln, F. 135°, und Benzoylverb., Kristallpulver, F. 177°. — Lakton vom F. 208°: Acetylverb., Blättchen, F. 130°, und Benzoylverb., Kristallpulver, F. 172°. — *Acylderivate der β-Phenyl-γ-cumyl-α-oxobutyrolaktone.* Lakton vom F. 186°: Acetylverb., Rhomben, F. 120°, und Benzoylverb., Nadeln, F. 140°. — Lakton vom F. 198°: Acetylverb., Nadeln, F. 156°, und Benzoylverb., Nadeln, F. 126°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2344—48. 11/7. [23/6.] Strafsburg. Chem. Inst. v. ERLENMEYER & KREUTZ.) STELZNER.

Otto Dimroth u. Heinrich Feuchter, *Über die Einwirkung von Phosphor-*

pentachlorid auf Propionylphenylessigester. Allenderivate von Typus I müssen nach VAN'T HOFF (Lagerung der Atome im Raum, 2. Aufl., S. 75) in enantiomorphen, durch Spaltung in optisch aktive Komponenten zerlegbaren Formen auftreten, da die vier H-Atome des Allens die Ecken eines rhombischen Sphenoids einnehmen. — Ganz analog sollten sich auch Verbb. der Typen II u. III, in welchem die punktierten Linien Glieder eines beliebigen Ringsystems andeuten, verhalten. — Auf

I. $\frac{R_1}{R_2}\!>\!C:C:C\!<\!\frac{R_1}{R_2}$ II. $\frac{R_1}{R_2}\!>\!C\langle\rangle C:C\!<\!\frac{R_1}{R_2}$ III. $\frac{R_1}{R_2}\!>\!C\langle\rangle C\langle\rangle C\langle\rangle C\!<\!\frac{R_1}{R_2}$

die Isomerie bei derartigen Verbb. hat kürzlich ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3396; C. **1902**. II. 1291) hingewiesen, der jedoch die citierte Prognose VAN'T HOFFs übersehen zu haben scheint, da er glaubt, durch seine Beobachtungen die „Irrtümlichkeit des Dogmas, dafs in jedem aktiven Körper ein asymm. *C*-Atom vorhanden sein müsse", dargetan zu haben. Ein solches Dogma ist aber weder von VAN'T HOFF, noch von LE BEL aufgestellt worden, da beide stets nur den PASTEURschen Standpunkt vertraten, dafs jede Asymmetrie der Molekel, welche Enantiomorphie hervorruft, zu optischer Aktivität Veranlassung geben wird. — Zur experimentellen Prüfung der skizzierten Isomeriefrage handelte es sich um die Darst. asymm. Basen oder Säuren vom Allentypus, deren Spaltung in optische Antipoden möglich erschien. — Allen und Alkylderivate desselben sind schon bekannt, doch sind Ester und SS., deren Zugehörigkeit zu dieser Reihe zweifellos feststände, noch nicht beschrieben. — So hat z. B. DIMROTH vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2881; C. **1902**. II. 1034) den „Allentetracarbonsäureester" von ZELINSKY und DOROSCHEWSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3374) als Dicarboxyglutakonsäureester erkannt. — Bei der *Einw. von Tetrachlorkohlenstoff auf Dinatriummalonester* hat BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2829) aufserdem erhebliche Mengen von Äthantetracarbonsäureester erhalten, so dafs diese Rk. jetzt wie folgt zu formulieren ist:

$$(C_2H_5O_2C)_2CNa_2 + CCl_4 + C_2H_5\cdot OH = (C_2H_5O_2C)_2C:CH\cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2 + (C_2H_5O_2C)_2CNa\cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_5\cdot ONa.$$

Die Vff. wollten den asymm. Methylphenylallencarbonsäureester (VI.) aus Propionylphenylessigester (IV.) durch Behandlung mit Phosphorpentahalogenid und Abspaltung von Halogenwasserstoff aus der so gewonnenen Phenylhalogenpentensäure (V.) synthetisieren. Die Verwirklichung des Planes scheiterte jedoch bisher

IV. $\frac{C_6H_5}{RO_2C}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ V. $\frac{C_6H_5}{RO_2C}\!>\!C:CHlg\cdot CH_2\cdot CH_3$ IV. $\frac{C_6H_5}{RO_2C}\!>\!C:C:C\!<\!\frac{H}{CH_3}$

daran, dafs aus dem Propionylphenylessigester das Dichlorderivat VII. entstand, welches gleichzeitig nach zwei verschiedenen Richtungen hin HCl abspaltete, so dafs sich nebeneinander der α-Phenyl-β-chlor-$\Delta^{\alpha,\beta}$- (VIII.) und -$\Delta^{\beta,\gamma}$-pentensäureester (IX.) bildeten. — Eine analoge gleichzeitige Entstehung von isomeren Säuren

VII. $\frac{C_6H_5}{RO_2C}\!>\!CH\cdot CCl_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ VIII. $\frac{C_6H_5}{RO_2C}\!>\!C:CCl\cdot CH_2\cdot CH_3$ IX. $\frac{C_6H_5}{RO_2C}\!>\!CH\cdot CCl:CH\cdot CH_3$

mit verschiedener Stellung der Doppelbindung aus β,β-Dichlorsäuren war bisher noch nicht bekannt. — Die Trennung der Isomeren gelingt durch Erhitzen mit W.; die hierbei entstehende HCl verseift den α,β-Ester rasch unter C_2H_5Cl-Entw., greift aber den β,γ-Ester kaum an. — Bei der Einw. von Na-Äthylat oder alkoh. Kali wird Cl gegen C_2H_5O ausgetauscht. Aus dem β,γ-Ester entsteht die Säure $HOOC\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CH_3$, welche von $KMnO_4$ zu Phenylmalonsäure-

monoäthylester, $HOOC \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, u. Acetaldehyd oxydiert wird. — Aus der α-Phenyl-β-chlor-$\Delta^{\alpha,\beta}$-pentensäure bilden sich dagegen drei isomere Äthoxysäuren, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OC_2H_5) : C(C_6H_5) \cdot COOH$, die mit $KMnO_4$ Benzoylameisensäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$, + Propionester, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, ergeben. — Die B. der dritten Isomeren ist noch nicht erklärt, da von einer Äthoxysäure obiger Formel nur zwei geometrisch isomere Formen zu erwarten sind; möglicherweise haben bei der Behandlung der gechlorten Säure mit Na-Äthylat jedoch Umlagerungen stattgefunden.

Die Darst. des Propionylphenylessigesters geschah analog der BECKHschen Synthese des α-Phenylacetessigesters (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3160; C. **99**. I. 335). — Zu einem Gemisch von 51 g Propionsäureester mit 58,5 g Benzylcyanid wurden 34 g gepulvertes Na-Äthylat hinzugefügt, die Mischung unter kräftigem Schütteln $^1/_4$ Stunde mit Eis gekühlt, dann $^1/_2$ Stde. bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schließlich noch $^1/_2$ Stunde erwärmt. Als die wss. Lsg. des so gewonnenen Na-Salzes zweimal ausgeäthert und dann mit HCl gefällt wurde, betrug die Ausbeute an *Propionylbenzylcyanid* 70—80% der Theorie. Verfilzte Nadeln aus verd. A.; F. 70°; ll. in A., Bzl., Ä., Alkalien; wl. in Lg.; flüchtig mit Wasserdämpfen; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. gelbgrün, nach Zusatz von Na-Acetat dunkel violettrot; Kupferacetat fällt ein hellgrünes Salz. — Es liegt hier wahrscheinlich die Enolform $C_6H_5 \cdot C(CN) : C(OH) \cdot C_2H_5$ vor, während das von WALTHER u. SCHICKLER (J. pr. Chem. [2] **55**. 344; C. **97**. II. 114) auf etwas anderem Wege dargestellte, bei 58° schm. Propionylbenzylcyanid die Ketoform, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot C_2H_5$, sein dürfte. — Mit gekühlter alkoh. HCl vereinigt sich das Nitril zu dem beim Eindampfen im Vakuum als zähe M. hinterbleibenden salzsauren Imidoäther; zur Verseifung desselben fügt man das gleiche Volumen A. u. ebenso viel W. hinzu. [Auch zur Darst. des *α-Phenylacetessigesters* empfiehlt sich diese Modifikation des BECKHschen Verf., bei welchem nur 1 Mol.-Gew. W. verwendet wird.] — Die Ausbeute an *Propionylphenylessigester*, $C_{13}H_{16}O_3$, beträgt 80% der Theorie. Stark lichtbrechende, glykoldicke, neutrale Fl. von schwach esterartigem Geruch; Kp_{18}. 154 bis 156°; l. in NaOH; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. tief dunkel violett, nach Zusatz von Na-Acetat braunrot; das Cu-Salz ist ölig. — Mit Phenylhydrazin in sd. Eg. entsteht *3-Äthyl-1,4-diphenylpyrazolon*, $C_6H_5 \cdot N\begin{cases} CO \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ N = CH \cdot C_2H_5 \end{cases}$; Kristalle aus verd. A.; F. 197°. — Dampft man die äther., mit 1 Mol.-Gew. A. versetzte und mit HCl gesättigte Lsg. des Propionylbenzylcyanids ein und erwärmt 1 Stde., so bildet sich unter Entw. von Chloräthyl statt des Imidoäthers das *Propionylphenylacetamid*, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (bezw. Enolform); Kristalle aus A.; F. 114—116°; l. in NaOH; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. tief violett; gibt mit Phenylhydrazin das obige Pyrazolon. — Läßt man gleiche Mengen Propionylessigester und PCl_5 1 Tag bei 0° stehen, so entweicht HCl, und nach Zugabe von 6 Vol. H_2O beginnt bei 50° lebhafte C_2H_5Cl-Entw. Wird dann noch 10 Min. gekocht, so enthält das Produkt einen neutralen Anteil und auch von sd. HCl kaum verseifbare Ester. Beim Schütteln des Ä.-Extraktes mit verd. NaOH bleibt der *α-Phenyl-β-chlor-$\Delta^{\beta,\gamma}$-pentensäureester* (IX.) ungel., den man durch mehrstündiges Kochen mit HCl oder durch längeres Turbinieren mit NaOH von anhaftendem Propionylphenylessigester befreit. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt 15%; stark lichtbrechende, anisartig riechende Fl.; Kp_{18}. 159—161°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kali die leicht zers. *α-Phenyl-β-äthoxy-$\Delta^{\beta,\gamma}$-pentensäure*, $C_{13}H_{16}O_3 + H_2O$; sechseckige, schief abgeschnittene Tafeln aus Ä.-Lg.; F. 86—87° unter CO_2-Entw.; färbt sich mit $FeCl_3$ in A. erst nach einigen Minuten intensiv violett bis braunrot. — Cu-Salz, $(C_{13}H_{15}O_3)_2Cu$. Sternförmig gruppierte, hellblaue Nadeln aus Chlf. + Lg.; F. 115—116° unter

Zers.; ll. in Ä., Bzl., Chlf.; unl. in Lg. — In den Mutterlaugen finden sich chlorhaltige SS., darunter kleine Mengen der weiter unten beschriebenen, bei 121° schm. Phenylchlorpentensäure. — Der mittels NaOH von sauren Bestandteilen befreite Rest war *Benzyläthylketon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$; Kp_{16}. 111°; Kp_{737}. 221—223°. — Als die Säure IX. mit 4%ig. $KMnO_4$ bei 0° oxydiert wurde, trat der Geruch nach *Acetaldehyd* auf, während der Lg. *Phenylmalonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(COOH)_2$ (W. Wislicenus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1091) enthielt. — Das Säuregemisch, das aus Propionylphenylessigester + PCl_5 durch partielle Verseifung wie oben gewonnen war, bestand zu $^1/_3$ aus *α-Phenyl-β-chlor-$\Delta^{\alpha,\beta}$-pentensäure* (VIII.); verfilzte Nädelchen aus Bzl., glasglänzende Prismen aus Lg.; schm. bei 121°, sublimiert aber schon bei 100°; schwer flüchtig mit Wasserdampf; sehr beständig gegen $KMnO_4$; liefert beim Erhitzen mit alkoh. KOH auf 140—160°, sowie bei vierstünd. Kochen mit Na-Äthylatlsg. drei verschiedene *α-Phenyl-β-äthoxy-$\Delta^{\alpha,\beta}$-pentensäuren*, $C_{13}H_{16}O_3$, die durch fraktionierte Kristallisation aus PAe. trennbar sind. — Die hierin am schwersten l. Säure A scheidet sich in halbkugeligen Kristalldrusen ab, die auf dem Filter in glänzende, dünne Blättchen zerfallen; F. 92° unter träger CO_2-Entw. — Cu-Salz. Langsam amorph erstarrendes Öl; schm. bei 132—133°, zers. sich bei 140 bis 143°; sll. in A., Ä., Bzl., Lg. — Aus den Mutterlaugen von A kristallisiert allmählich S. B aus; sechsseitige, schief abgeschnittene Tafeln aus Ä. + Lg.; F. 92 bis 93° unter langsamer Entw. von CO_2. — Cu-Salz. Lebhaft grüne, fast rechteckige, mkr. Tafeln (aus k. A. + etwas W.) der Zus. $(C_{13}H_{15}O_3)_2Cu + H_2O$; wird leicht wasserfrei, schm. bei 144—145° zu einer dunkelgrünen Fl. und zers. sich bei ca. 160°; ll. in Chlf., Bzl., Ä., Lg. — In den letzten Mutterlaugen findet sich S. C; federartig, aufrecht emporwachsende Nadeln aus verdunstendem PAe.; F. 108°, zers. sich bei ca. 126°. — Cu-Salz. Smaragdgrüne, kurz prismatische Kristalle aus Bzl. + Lg.; schm. bei 135°. zers. sich bei etwa 143°. — Von $KMnO_4$ werden alle drei SS. mit etwa 80% Ausbeute zu *Propionsäure* u. *Benzoylameisensäure* oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2238—51. 11/7. [20/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

Stelzner.

Otto Dimroth und **Heinrich Feuchter**, *Kohlenoxydspaltung des α-Brompropionylphenylessigesters.* Das PBr_5 wirkt, auch bei Ggw. von PBr_3, auf *Propionylphenylessigester*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2R$, ganz anders als PCl_5 (vergl. das voranstehende Ref.) ein; die Rk. verläuft, genau so wie bei Anwendung von freiem Brom, unter B. von *α-Brompropionylphenylessigester*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CO_2R$, welcher sich beim Stehen mit HBr zu *γ-Brompropionylphenylessigester*, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2R$, isomerisiert. — Analog entsteht bekanntlich aus Acetessigester und Brom primär das *α*-Derivat, welches von HBr dann in *γ*-Bromacetessigester umgewandelt wird. — Die gebromten Propionylphenylessigester wurden nicht rein erhalten, sondern gleich durch Kochen mit W. zers.; das *γ*-Derivat ergibt hierbei 1-Phenyl-3-methyltetronsäure, $CH_3 \cdot CH{<}\begin{matrix}CO—CH \cdot C_6H_5\\ O—CO\end{matrix}$, während die *α*-Verb. unter Abspaltung von CO und HBr in Methylatropasäureester, $CH_3 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2R$, übergeht. — In letzterem Fall scheint, wie bei den Oxalessigestern (W. Wislicenus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 551; C. **98**. I. 928), die Häufung negativer Gruppen jenen eigenartigen Zerfall des Moleküls zu bedingen. — Die Vff. wollen prüfen, ob hier eine allgemeine Rk. der *α*-Brom-*β*-ketosäureester vorliegt, u. ob man so auch in anderen Fällen ungesättigte Ester, z. B. aus *α*-Bromacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO_2R$, den Akrylsäureester, $CH_2 : CH \cdot CO_2R$, bereiten kann. — *Darstellung des Methylatropasäureesters.* Man trägt in 22 g Propionylphenylessigester die doppelte Menge Eis ein und fügt unter starker äußerer Kühlung langsam 16 g Brom hinzu; dann neutralisiert man mit 28 g krist. Soda und destilliert mit Dampf. Unter leb-

hafter CO-Entw. gehen 9,7 g Methylatropasäureester (Kp_{15}. 128—131°) über, während der Rückstand Phenylmethyltetronsäure enthält. — Das CO entweicht, wie bei einem Vers. mit PBr_5 ermittelt wurde, annähernd in der berechneten Menge. — Durch 7-stünd. Kochen mit 20%ig. HCl liefs sich der Ester zu *Methylatropasäure*, $C_{10}H_{10}O_2$, verseifen; drusige Prismen aus A., Blättchen aus W.; F. 136°; wird von $KMnO_4$ bei 0° zu *Acetaldehyd* und *Benzoylameisensäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$, verseift. — *Darstellung der 1-Phenyl-3-methyltetronsäure.* Man trägt 16 g Brom langsam in eine Lsg. von 22 g Propionylphenylessigester in 50 g Chlf. ein, schüttelt nach 24 Stdn. den HBr mit W. aus, destilliert das Chlf. ab u. kocht den hinterbleibenden, öligen γ-Brompropionylphenylester 30 Stdn. mit W. Ausbeute 90%. Krusten glänzender Kristallmm. aus A.; F. 178°; l. in A. und viel sd. W.; unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf.; $FeCl_3$ färbt die kons. alkoh. Lsg. tief indigoblau, verd. Lsgg. dagegen grün; auf Zusatz von Na-Acetat gehen beide Färbungen in dunkelbraunrot über. — Benzoylverb., $C_{18}H_{14}O_4$, in Pyridin dargestellt; klare Kristalle aus Ä.; F. 100°. — Durch 30 stünd. Kochen mit Barytw. wird die S. zu *Phenylessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, u. *Milchsäure*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, aufgespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2251—56. 11/7. [20/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

George Druce Lander und **Frederick Trevor Jewson**, *Iminoäther, welche o-substituierten Amiden der Benzolreihe entsprechen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 200.) *o-Chlorbenziminoäthyläther*, $C_6H_4Cl \cdot C(:NH)OC_2H_5$, entsteht in schlechter Ausbeute bei der Alkylierung von *o-Chlorbenzamid* mittels C_2H_5J und trockenem Ag_2O in äth. Lsg.; sein Chlorhydrat, $C_9H_{10}ONCl \cdot HCl$, wird aus alkoh. Lsg. durch Ä. gefällt und zers. sich bei 105° unter Entw. von Chloräthyl und B. von o-Chlorbenzamid. Die Alkylierung des o-Chlorbenzamids in alkoholischer Lsg. ergibt lediglich o-Chlorbenzonitril. — Durch Kochen von o-Chlorbenzamid in äth. Lsg. mit trockenem Ag_2O und CH_3J erhält man *o-Chlorbenziminomethyläther*, $C_6H_4Cl \cdot C(:NH)OCH_3$; das Chlorhydrat dieser Verb., $C_8H_8ONCl \cdot HCl$, kann aus A. und Ä. umkristallisiert werden und zers. sich bei ca. 110° in CH_3Cl und o-Chlorbenzamid. — *o-Chlorbenzomethylamid*, $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, farblose Nadeln aus verd. A., zers. sich bei der Hydrolyse in o-Chorbenzoesäure und Methylamin. — Das Chlorhydrat des *o-Toluiminomethyläthers*, $C_6H_4(CH_3) \cdot C(:NH)OCH_3 \cdot HCl$, wird durch Umkristallisieren aus CH_3OH u. Ä. gereinigt und schm. bei 110—115° unter Zers. in CH_3Cl und o-Tolylamid. — Die Äthylierung des *o-Tolylamids* in äth. oder alkoh. Lsg. mittels C_2H_5J u. Ag_2O ergibt neben o-Tolunitril *o-Toluiminoäthyläther*, $C_6H_4(CH_3) \cdot C(:NH)OC_2H_5$; das Chlorhydrat dieses Körpers, $C_{10}H_{13}ON \cdot HCl$, Kristalle aus A. oder Ä., zers. sich bei 105—106°, erstarrt dann und schm. von neuem bei 139° (F. des o-Tolylamids). — Der in gleicher Weise zu gewinnende *p-Toluiminoäthyläther* hat Kp_{21}. 116—118°; sein Chlorhydrat zers. sich bei 130—131° u. schm. nach dem Erstarren von neuem bei 152°. (J. Chem. Soc. London **83**. 766—71. Juli. Nottingham. University College.) HENLE.

Franz Kunckell, *Einige Homologe des Propenyl- und Butenylbensols.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 771. 774; C. **1903**. I. 834. 835.) Bei der Einw. von Na auf die äth., mit etwas A. versetzte Lsg. des α-Chlor-β-brompropenyltoluols, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CBr \cdot CH_3$, erhielt Vf. das schon von KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2254; C. **1902**. II. 274) beschriebene *p-Propenyltoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$; Kp_{10}. 83—85°; Kp_{760}. 195—197°; D^{18}. 0,9057; D^{21}. 0,893. — Analog wurden auch die folgenden KW-stoffe dargestellt: *1,3-Dimethyl-4-propenylbenzol*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, aus 4-$\alpha$-Chlor-$\beta$-brompropenyl-1,3-xylol; Kp_{10}. 85 bis 88°, Kp_{760}. 206—208°; D^{18}. 0,903. — *Dibromid*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. Wasserhelle, schwere Fl.; Kp_9. 151—153°. — *1,2-Dimethyl-4-propenylbenzol*, $C_{11}H_{14}$.

Kp_{16}. 165—168°; Kp_{760}. 224—226°; D^{18}. 0,9151. — Zur Darst. des *4-Äthylpropenylbenzols*, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, wurde Äthylbenzol mittels Brompropionylbromid + $AlBr_3$ in p-Äthyl-α-brompropiophenon, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$, übergeführt, dieses mit PCl_5 in p-Äthyl-α-chlor-β-brompropenylbenzol, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CBr \cdot CH_3$, umgewandelt und letzteres dann in Ä. + A. mit Na behandelt; Kp_{17}. 105—107°; Kp_{760}. 216—218°; D^{18}. 0,9072. — *4-Isopropylpropenylbenzol* (*p-Propenylcumol*), $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Gelbliche Fl.; Kp_{19}. 121—125°; Kp_{760}. 225—235° unter partieller Polymerisation; D^{22}. 0,9308. — *1-Methyl-4-isopropyl-3-propenylbenzol*, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, aus Cymol; Kp_{22}. 128—131°; Kp_{760}. 226—228°; D^{18}. 0,8899. — *1-Methyl-4-buten-(1')ylbenzol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_2H_5$. Wasserhelle Fl.; Kp. 210—212°; D^{20}. 0,8893. — *1,3-Dimethyl-4-buten-(1')ylbenzol*, $(CH_3)_2C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot C_2H_5$. Kp_{16}. 109—111°; Kp_{760}. 226—228°; D^{18}. 0,8967. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2235—37. 11/7. [23/6.] Rostock. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

D. Vorländer, *Anlagerung von Malonester an α,β-ungesättigte Ketone und Säureester*. Dem aus Malonester und *Cinnamylidenaceton* entstehenden *Cinnamenylhydroresorcin* hat der Vf. seinerzeit (LIEBIGS Ann. **294**. 298. 312; C. **97**. I. 587) die Formel $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CO\\ CH_2 \text{———} C(OH)\end{matrix}>CH$ gegeben, deren Richtigkeit jetzt durch die Oxydation mit Chlorkalk kontrolliert wurde. Hierbei entsteht *Cinnamenylglutarsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$, vom F. 135°. — F. des *Dimethylesters* 70°, des *Anhydrids* 138°, der *Anilsäure* gegen 142°. — Von $KMnO_4$ wird die S. zu *Tricarballylsäure*, $HOOC \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$, und Benzoesäure weiteroxydiert. — Aus *Cinnamenylakrylsäureester*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$, und Malonester wurde ebenfalls Cinnamenylglutarsäure erhalten, während das *Cinnamylidenacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, die Ketonsäure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ lieferte, die bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in *Phenacylbernsteinsäure*, $HOOC \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, und Benzoesäure zerfiel. — Der Malonester lagert sich demnach immer an die dem Carbonyl benachbarte α,β-Doppelbindung des Komplexes $\cdot C : C \cdot C : C \cdot CO \cdot$ an; unter denselben Bedingungen gelang es auch bei Verwendung überschüssigen Na-Malonesters nicht, die γ,δ-Doppelbindung des gleichen Komplexes ebenfalls zur Rk. zu bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2339—40. 11/7. [30/6.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

F. J. Moore, *Derivate der p-Sulfozimtsäure*. *p-Sulfozimtsäure*, $C_9H_8O_5S \cdot 5H_2O$. D. (vgl. RUDNEW, LIEBIGS Ann. **173**. 8): 150 g rauchende H_2SO_4 (15—20% SO_3-Gehalt) werden allmählich unter beständigem Schütteln u. unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung mit 50 g fein gepulverter Zimtsäure versetzt. Wenn die Rk. träge zu werden beginnt, wird 15—20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das erkaltete Gemisch wird mit dem dreifachen Volumen W. versetzt, event. mit einem Kristall geimpft u. über Nacht stehen gelassen. Lange, vierseitige Prismen. Gibt mit gewissen aromat. Aminen swl. saure Salze. Das *Anilinsalz*, $C_{15}H_{15}O_5NS$, entsteht bei der Einw. einer Anilinhydrochloridlsg. auf eine Lsg. der S. oder ihrer l. Salze. Grofse, radial angeordnete Kristallaggregate (aus h. W.), F. 246°. — Wird die Mutterlauge von der Kristallisation der p-Sulfozimtsäure in gesättigte NaCl-Lsg. gegossen, so scheidet sich das saure Na-Salz, $C_9H_7O_5SNa \cdot 2H_2O$, aus.

p-Sulfozimtsäure nimmt auch in wss. Lsg. leicht Br auf unter B. von *p-Sulfodibromhydrozimtsäure*, $C_9H_8O_5Br_2S \cdot 2H_2O$. Weifses Kristallpulver (aus W.). 100 Tle. W. lösen bei 20° 53—57 Tle. Gibt bei 110° noch nicht alles Kristallw. ab und beginnt sich oberhalb dieser Temperatur zu zers. Saures Ba-Salz, $C_{18}H_{14}O_{10}Br_4S_2Ba \cdot 4H_2O$. Kurze, farblose Nadeln, 100 Tle. W. lösen 2,7 Tle. Saures Cu-Salz, $C_{18}H_{14}O_{10}Br_4S_2Cu \cdot 2H_2O$, blafsgrüne, warzige Aggregate (aus W.). Ist in trocknem

Zustande sehr beständig. Saures Na-Salz, $C_9H_7O_5Br_2SNa \cdot 3H_2O$, entsteht durch Einw. von Br auf saures sulfozimtsaures Na, weifses Kristallpulver. Neutrales Na-Salz, $C_9H_6O_5Br_2SNa_2 \cdot 4H_2O$, wurde durch Neutralisation der freien S. mit NaOH erhalten. Nadeln, sll. in W. — *p-Sulfodibromhydrocinnamylamid*, $C_9H_{10}O_3N_2Br_2S$. B. Das Prod. der Einw. von PCl_5 auf die freie S. oder ihre Salze wird in verd. NH_3 gegossen. Dicke Säulen (aus h. W.), F. 208°, zers. sich wenig oberhalb des F. unter Entw. von Br. — p-Sulfodibromhydrozimtsäure gibt mit aromatischen Aminen, aber nicht mit Pyridin u. aliphatischen Aminen wl. saure Salze. *Anilinsalz*, $C_{15}H_{15}O_3NBr_2S$, weifse Nadeln (aus heifsem W.), F. 192°. *Diäthylanilinsalz*, $C_{19}H_{23}O_3NBr_2S$, F. 160°. *Dimethylanilinsalz*, $C_{17}H_{19}O_3NBr_2S$, Prismen, F. 150°. — Bei der Einw. von Silbernitrat (auch von Pb- u. Merkurosalzen) auf eine wss. Lsg. der p-Sulfodibromhydrozimtsäure oder ihrer Salze wird HBr abgespalten und wahrscheinlich eine Monobromsäure gebildet, die nicht mit Sicherheit isoliert werden konnte. — Durch Einw. von HBr auf p-Sulfozimtsäure konnte keine Monobromsäure erhalten werden. Löst man p-Sulfozimtsäure in h. konz. HBr auf, so scheiden sich beim Erkalten sehr lange, dünne Nadeln aus. Diese Kristalle erwiesen sich als p-Sulfozimtsäure mit nur 3 Mol. Kristallw., während die durch Kristallisation aus W. erhaltene S. 5 Mol. enthält. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 622—29. Juni. [13/4.] Massachusetts. Inst. of Technology.)

ALEXANDER.

T. W. D. Gregory u. W. H. Perkin jun., *Hexamethylenoktocarbonsäure und die cis- und trans-Modifikation der Hexamethylentetracarbonsäure* (*Hexahydropyromellitsäure*). (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 201.) *Dibrompropantetracarbonsäureäthylester* kristallisiert aus verd. CH_3OH in farblosen Prismen und ist ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln aufser PAe.; *Hexamethylenoktocarbonsäureäthylester* kristallisiert aus PAe. in Nadeln und ist ll. in A., Chlf., sd. PAe., wl. in k. PAe. — *Hexamethylenoktocarbonsäure*, $\begin{matrix}(HO_2C)_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\\ (HO_2C)_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\end{matrix}$, wird aus HCl in farblosen Kristallen gewonnen, ist wl. in Ä., PAe., ll. in A., l. in W. und schm. bei ca. 218° unter Entw. von CO_2 und Dampf und B. eines Gemisches der trans-Hexamethylentetracarbonsäure und des doppelten Anhydrids der cis-Hexamethylentetracarbonsäure; ihr Ag-Salz, $Ag_6C_{14}H_4O_{16}$, ist ein weifser, käsiger, fast unl. Nd., der beim Erhitzen explodiert. — Zur Darst. der Hexamethylentetracarbonsäure wird Hexamethylenoktocarbonsäure im H_2SO_4-Bad auf 230° erhitzt und das fein pulverisierte Reaktionsprod. mit Toluol digeriert; die in Toluol fast unl. *trans-Hexamethylentetracarbonsäure* kristallisiert aus stark mit HCl angesäuertem W. in farblosen Platten und ist wl. in Bzl., PAe., ll. in A., Ä., W.; das in Toluol l. *Anhydrid der cis-Hexamethylentetracarbonsäure*, $O\langle\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\\ CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\end{matrix}\rangle O$, wird durch Umkristallisieren aus Toluol gereinigt und ist ll. in Ä., wl. in Bzl., unl. in k. W. Durch Erwärmen mit W. wird das Anhydrid verwandelt in *cis-Hexamethylentetracarbonsäure*, kristallinische Flocken oder Prismen aus HCl, sll. in W., ll. in konz. HCl, wl. in Chlf., Bzl.; eine schwach alkal. Lsg. des NH_4-Salzes gibt beim Kochen mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ kristallinische Ndd. — Versetzt man eine Lsg. des Anhydrids der cis-Hexamethylentetracarbonsäure in Benzol mit Anilin, so entsteht *cis-Hexamethylentetracarbonsäuredianilid* (I.), sandiges Pulver oder glänzende Platten

I. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ II. $C_6H_5\cdot N\langle\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\\ CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\end{matrix}\rangle N\cdot C_6H_5$

aus CH_3OH, F. ca. 172°, wl. in Bzl., k. CH_3OH, sll. in sd. CH_3OH, l. in verd.

KOH; beim Erhitzen auf 200° zers. sich diese Verb. in H_2O und *cis-Hexamethylentetracarboxydianil* (II.), Nadeln aus Bzl. oder verd. CH_3OH, F. 98°. — Verss., die cis-Hexamethylentetracarbonsäure durch Erhitzen mit HCl in die trans-Säure überzuführen, waren erfolglos. (J. Chem. Soc. London **83**. 780—88. Juli. Manchester. The Owens College.) HENLE.

A. Haller u. M. Desfontaines, *Der durch Einführung ungesättigter Radikale auf das Drehungsvermögen aktiver Moleküle ausgeübte Einfluſs. α-Allyl- oder Propyl-δ-methyl-β-cyklopentanoncarbonsäureester.* Die Ester der δ-Methylcyklopentanoncarbonsäure enthalten eine analoge Gruppe wie die Kampfocarbonsäureester und sind infolgedessen zu den gleichen Substitutionen befähigt. — Der *δ-Methyl-β-cyklopentanoncarbonsäureäthylester*, Kp_{18}. 118°, $\alpha = +82{,}20°$, färbt sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ violett, entsteht durch Kondensation des *β-Methyladipinsäureäthylesters*, Kp_{15}. 138—141°, $\alpha = +2{,}30°$, nach dem Verf. von BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1019; C. **1901**. I. 195). Durch Einw. von Allyljodid auf die Na-Verb. des δ-Methylcyklopentanoncarbonsäureesters in Ggw. von Ä. entsteht der *α-Allyl-δ-methyl-β-cyklopentanoncarbonsäureäthylester* (I.), aromatisch riechende Fl., Kp_{18}. 139—141°, $\alpha = +62{,}54°$, färbt sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ schwach violett. Läſst man die Na-Verb. anstatt in Ä. in A. auf das Allyljodid einwirken, so erhält man ein Gemisch aus *β-Methyl-γ-allyladipinsäure* (oder *α-Allyl-γ-methyladipinsäure*), weiſse Nadeln, F. 100°, Kp_{20}. 235°, $[\alpha]_D = +2{,}50°$ (in absol. A.) und dem sauren und neutralen Äthylester dieser S.; letzterer zeigt den Kp_{17}. 155° und die Ablenkung $\alpha = +4{,}24°$. Der *δ-Methyl-α-n.-propyl-β-cyklopentanoncarbonsäureäthylester* (II.) entsteht auf analoge Weise, aber weit langsamer, als das Allylderivat. Fl., Kp_{17}. 136—137°, $\alpha = +51{,}8°$.

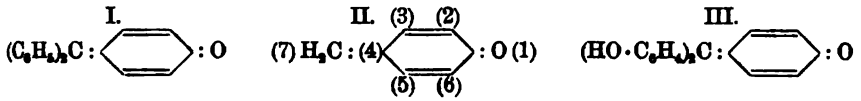
I. $CH_2 \cdot CO \cdot C(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$
$CH_3 \cdot CH$———CH_2

II. $CH_2 \cdot CO \cdot C(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CH$———CH_2

Aus dem vorhergehenden folgt: Die Umwandlung eines aktiven aliphatischen Moleküls in ein cyklisches ist von einer Erhöhung des Drehungsvermögens begleitet, u. umgekehrt. Die Einführung des Allyl- u. Propylrestes in das cyklische Molekül hat eine Verringerung des Drehungsvermögens zur Folge. Das Drehungsvermögen des Allylderivates ist gröſser, als das des Propylderivates. Die Substitution des sauren H-Atoms des cyklischen Esters vollzieht sich durch den Allylrest sehr viel leichter, als durch den Propylrest. — Weitere, in dieser Richtung unternommene Verss. haben als vorläufiges Resultat ergeben, daſs die doppelte Bindung in dem Maſse, wie sie dem das a. C-Atom enthaltenden Kern näher rückt (Allyl-, Propenyl-, Propylidenkampfer) das Drehungsvermögen desselben erhöht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1613—16. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Bistrzycki und **C. Herbst**, *Über das Chromogen der Oxytriphenylmethanfarbstoffe, das Diphenylchinomethan.* Bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3140; C. **1902**. II. 1209) haben Vff. versucht, vom p-Oxytriphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3073; C. **1901**. II. 1066), aus zu dem Chinon $(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : O$, welches als Chromogen der Aurine von Interesse ist, zu gelangen. Die direkte H_2O-Abspaltung ergab jedoch den Äther $[(C_6H_5)_2(HO \cdot C_6H_4)C]_2O$, während es andererseits ebenso wenig gelang, aus dem mittels HCl zu gewinnenden p-Oxytriphenylchlormethan, $(C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot OH$, 1 Mol. HCl zu entfernen. — Der Ersatz des freien Carbinols durch seinen Methyläther, das *p-Methoxytriphenylcarbinol* oder *Diphenyl-p-anisylcarbinol*, $(C_6H_5)_2(CH_3O \cdot C_6H_4)C \cdot OH$, hat jetzt jedoch zum Ziel geführt. Diese Verb. (F. 84°) ist nach BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3027; C. **1902**. II. 1114) sehr leicht darstellbar; man

erhält sie auch, u. zwar zu 57% der Theorie, durch Erhitzen von (rohem) *p-Methoxytriphenylcarbinolmethyläther* (Vff., l. c.) mit Acetanhydrid. — Mit äth. HCl liefert sie völlig glatt das *p-Methoxytriphenylchlormethan*, $(C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; blättrige Kristalle aus viel Ä.; F. 122—123°; ll. in Bzl., Chlf., Aceton; wl. in h. Lg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 bräunlich rot. — Beim Erhitzen auf 180—200° entwickelt die Chlorverb. annähernd die berechnete Menge CH_3Cl und liefert, neben p-Oxytriphenylcarbinol, das gesuchte *7,7-Diphenylchinomethan* (I.). Bräunlich gelbe, zu Büscheln vereinigte Täfelchen aus Bzl. + wenig Lg.; F. 167—168°; ll. in Eg., Chlf., Aceton; swl. in k. Ä., Lg.; wird von Zink in Eg. zu *p-Oxytriphenylmethan*, $C_{19}H_{16}O$, reduziert; nimmt bei ½-stdg. Kochen mit 75%ig. Essigsäure, beim Aufkochen seiner mit der berechneten Menge n. Kali versetzten, alkoh. Lsg., sowie beim Schütteln mit 33%ig. Methylaminlsg. 1 Mol. H_2O auf unter B. von *p-Oxytriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{16}O_2$. — Durch diese Rkk. ist die angenommene Formel I. des Diphenylchinomethans erwiesen; die Verb. erscheint demnach als Diphenylderivat des *„Methylenchinons"* (II.), für welches Vff. den zweckmäßigeren Namen *Benzochinomethan* oder kurz *„Chinomethan"* vorschlagen. — Demnach wäre das *Aurin* (III.) rationell als *7,7-Di-p-oxyphenylchinomethan* zu bezeichnen. — Im Sinne der



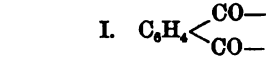
WITTschen Theorie ist das Diphenylchinomethan als Chromogen der Auringruppe zwar gefärbt, aber infolge Mangels einer salzbildenden Gruppe nicht imstande, Wolle oder Seide anzufärben. — Auch p-Oxytriphenylcarbinol färbt in wss. oder alkoh. Lsg. die Faser nicht an. — Das abweichende Verhalten des ziegelroten *Benzaurins*, dessen alkoh. Lsg. Seide schwach goldgelb färbt, ist noch aufzuklären; DOEBNER hielt diese Verb. anfangs für 7-Phenyl-7-p-oxyphenylchinomethan, gab ihr aber später die um 1 Mol. H_2O reichere Formel des Phenyldi-p-oxyphenylcarbinols, $(C_6H_5)(HO \cdot C_6H_4)_2C \cdot OH$. — Ein im Chinonkern methyliertes Diphenylchinomethan haben BISTRZYCKI und ZURBRIGGEN durch direkte Wasserabspaltung aus *Kresyldiphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$, gewonnen; sie werden hierüber noch eingehend berichten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2333—39. 11/7. [26/6.] Freiburg [Schweiz]. I. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

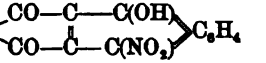
E. Vongerichten und **Carl Bock**, *Über einige Reaktionen der Di- und Triphenylmethangruppen.* Die auffallende Tatsache, daß die beim Formaldehydfuchsinprozeß aus o-Toluidin und Diamidodiphenylmethan einerseits und Anilin und Diamidophenyltolylmethan andererseits dargestellten Rosaniline nicht identisch sind, wird durch verschiedene Lage der chromophoren Gruppe einmal am Benzol-, das andere Mal am Toluolrest zu erklären versucht. Die Vff. machen darauf aufmerksam, daß die richtige Erklärung des Sachverhaltes in dem DRP. 59 775 der Höchster Farbwerke gegeben worden ist: Die Ursache der Verschiedenheit ist der gegenseitige Austausch von Phenyl- und Tolylgruppen in dem Methanderivat; aus Diamidophenyltolylmethan entsteht beim Fuchsinprozeß mit Anilin und salzs. Anilin im wesentlichen Parafuchsin, während o-Toluidin und sein Hydrochlorid mit Diamidodiphenylmethan hauptsächlich Triamidotritolylcarbinol liefert. Die Vff. haben diesen Austausch von Phenyl- und Tolylgruppen auch bei den Leukobasen und bei den Diphenylmethanen verfolgt. Es ergab sich, daß *Diamidodiphenylmethan* mit o-Toluidin und salzs. Toluidin Diamidophenyltolylmethan liefert, jedoch kann man zum Diamidoditolylmethan auf diesem Wege nicht gelangen. Ebenso wird *Diamidoditolylmethan* durch Anilin und salzs. Anilin in Diamidophenyltolylmethan verwandelt. Im Gegensatz dazu findet bei den Triphenylmethanabkömmlingen

völliger Umtausch von Phenyl und Tolyl statt. *Triamidotritolylmethan* gibt mit Anilin und salzs. Anilin Triamidotriphenylmethan und umgekehrt *Triamidotriphenylmethan* mit o-Toluidin + salzsaurem o-Toluidin Triamidotritolylmethan. — Die Vff. haben ferner festgestellt, daſs *Diamidodiphenylcarbinol*, $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot OH$, mit salzs. Anilin in wss. Lsg. quantitativ Triamidotriphenylmethan liefert, und ebenso liefert *Diamidoditolylcarbinol* mit salzs. o-Toluidin in wss. Lsg. Triamidotritolylmethan. Das m-Toluidin ist zu dieser Rk. nicht befähigt.

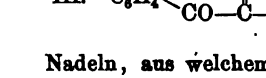
Das *Diamidodiphenylcarbinol* ist entgegen der Angabe von WICHELHAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 988) ll. schon in k. CH_3OH, A., Aceton, schwerer in Chlf., Bzl., Ä. In Essigsäure löst es sich in der Kälte farblos; beim Erwärmen der Lsg. tritt fuchsinrote Färbung ein, die beim Erkalten verschwindet. — *Diamidoditolylcarbinol*, $[(NH_2)^4(CH_3)^3C_6H_3]C^1H \cdot OH$, durch Reduktion des entsprechenden Ketons darstellbar, schmilzt bei 135°, seine Acetverb. bei 153°; es ist ll. in A. und $CH_3 \cdot OH$; seine essigsaure Lsg. zeigt in der Wärme die Nuance des Neufuchsins. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 249—50. 1/7. Jena. Techn. chem. Inst. der Univ.) PRAGER.

Chr. Deichler und **Ch. Weizmann**, *Studien und Synthesen in der Reihe des Naphtacenchinons (III. Mitteilung: Nitro- und Aminoverbindungen des Mono- und Dioxynaphtacenchinons)*. (Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 547. 719; C. **1903**. I. 719. 773.) Die Einw. von HNO_3 auf *α-Oxynaphtacenchinon* (I.) führt zu Gemischen von Nitroverbb.; unter den folgenden Bedingungen erhält man jedoch vorwiegend die gewünschten Derivate. — Zur *Darst. des Mononitro-α-oxynaphtacenchinons* (II.)

I. 

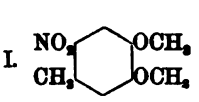
II. 

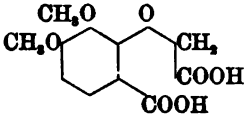
fügt man 15 ccm HNO_3 der D. 1,47 zu einer Aufschlämmung von 5 g der Verb. I. in 30 ccm Eg. und erwärmt ½ Stunde gelinde. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol; F. 274°; wl. in Bzl., Eg.; ll. in Nitrobenzol mit dunkelroter Farbe; Lsg. in h., konz. H_2SO_4 braun; KOH gibt ein violettes, wl. Salz. — Ein *Dinitro-α-oxynaphtacenchinon*, $C_{16}H_8O_7N_2$, entsteht, wenn man 5 g Oxynaphtacenchinon mit 40 ccm HNO_3 der D. 1,47 übergieſst und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Gelbrote Kristalle aus Nitrobenzol; F. 260°; wl., auſser in h. Nitrobenzol; Lsg. in h., konz. H_2SO_4 dunkelbraun, in viel KOH violett. — Ein Dinitrooxynaphtacenchinon von etwas anderen Eigenschaften bildet sich in geringer Menge beim Einleiten von N_2O_3 (aus As_2O_3 + HNO_3) in eine Schwefelsäurelsg. von I.; tiefrote Nädelchen aus Nitrobenzol. — *Amino-α-oxynaphtacenchinon*, $C_{16}H_{11}O_3N$, durch 1-stdg. Kochen von 2 g der Nitroverb. II. mit 10 g $ZnCl_2$ + überschüssiger KOH erhältlich; schwarze, grün glänzende Nadeln aus Nitrobenzol; alkal. Lsg. tief rotviolett; liefert mit $NaNO_2$ in konz. H_2SO_4 das *Dioxynaphtacenchinon* (*Isoäthindiphtalid*; III.). — Die Dinitroverb. gibt mit alkal. Sn-Lsg. ein *Aminodioxynaphtacenchinon*, $C_{16}H_{11}O_4N$, violettschwarze Nadeln, aus welchem N_2O_3 ein *Trioxynaphtacenchinon*, $C_{16}H_{10}O_5$ (braune, in Kali mit rotvioletter Farbe l. Nädelchen), erzeugt. — Wie bekannt, wird das Isoäthindiphtalid von HNO_3 nicht nitriert, sondern oxydiert; zu einem *Dinitrodioxynaphtacenchinon*, $C_{16}H_8O_8N_2$, gelangt man jedoch (allerdings wenig glatt) durch 1-stdg. Einleiten von N_2O_3 in eine eisgekühlte Lsg. von 5 g Chinon in 50 ccm konz. HNO_3; rotbraune, aus Nitrobenzol umkristallisierbare Flocken. — Ergibt mit $ZnCl_2$ + KOH ein *Diaminodioxynaphtacenchinon*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$; dunkelgrün glänzende Kristalle aus Nitrobenzol; wl., auſser in Eg. u. Nitrobenzol; Lsg. in konz. H_2SO_4 karmoisinrot, in KOH dunkelblau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2326—30. 11/7. [26/6.].)

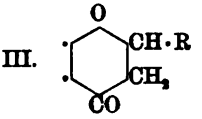
III. 

STELZNER.

J. Herzig u. **J. Pollak**, *Brasilin und Hämatoxylin.* Das *Dinitrotetramethylhämatoxylon*, $C_{20}H_{20}O_{12}N_2$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 399; C. **1903**. I. 587) spaltet sich bei der Einw. von Kali in *6-Nitrohomoveratrol* (I.), *4,5,4',5'-Tetramethoxy-2,2'-dinitrodibenzyl*, $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2$ (vergl. Kostanecki, Paul, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2608; C. **1902**. II. 595) und die von Perkin u. Yates (J. Chem. Soc. London **81**. 235; C. **1902**. I. 816) bereits durch Oxydation des Tetramethylhämatoxylins mit $KMnO_4$ gewonnene *2-Carboxy-5,6-dimethoxyphenoxyessigsäure* (II.). Die Ausbeute an den Verbb. I. und II., in welchen zusammen noch die 16 C-Atome des Brasilins und Hämatoxylins enthalten sind,







betrug günstigstenfalls je 50% der Theorie. — Das obige Dinitroderivat l. sich in k. verd. Alkalien mit rotvioletter Farbe, die beim Verd. mit viel W. verschwindet, aber auf Zusatz von mehr KOH wieder hervortritt. Die demnach hydrolytisch spaltbaren Alkalisalze liefern mit SS. die ursprüngliche Verb. zurück; erwärmt man jedoch die Lsg., so färbt sie sich gelbbraun u. enthält dann *p-Methoxysalicylsäure*, $C_6H_3(OCH_3)(OH) \cdot COOH$. — Gleich dem *β-Trimethylbrasilon* (l. c.) liefert auch dessen *Nitroderivat* mit Hydroxylaminchlorhydrat ein *Oxim*. Diese Verb. $C_{19}H_{20}O_2N_2$ krystallisiert aus A. in gelblichen Nädelchen vom F. 159—162°; gegen Alkalien verhält sie sich wie das Dinitrotetramethylhämatoxylon; mit alkoh. HCl regeneriert sie nahezu quantitativ das Nitro-β-trimethylbrasilon. — Die B. dieser Oxime ist wahrscheinlich mit der Beobachtung Kostaneckis (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1483; C. **1900**. II. 109) in Beziehung zu bringen, daſs sich der γ-Pyronring gegen Hydroxylaminchlorhydrat passiv verhält, während die Dihydro-γ-pyrone oder Flavanone (III.) hierbei Oxime liefern, welche mittels alkoh. HCl spaltbar sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2319—22. 11/7. [25/6.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

Stelzner.

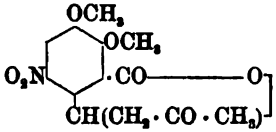
Frederic Charles Garrett u. **John Armstrong Smythe**, *Die im schottischen Schieferöl enthaltenen Basen. Teil II.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 205.) Das Au-Salz des *2,4,6-Trimethylpyridins*, $C_8H_{10}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$, ist l. in ca. 40 Tln. sd. W. und in ca. 350 Tln. k. W.; beim Erhitzen der Lsg. erhält man zuweilen geringe Mengen kleiner, citronengelber Nadeln, die in W. fast unl. sind, bei ca. 178° schm., bei zweistündigem Erhitzen auf 95° keinen Gewichtsverlust erleiden und möglicherweise der Formel $C_8H_{10}N \cdot AuCl_3$ entsprechen. — *2,3-Dimethylpyridin*, C_7H_9N, liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Chinolinsäure; sein $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, bildet farblose Nadeln, das Pt-Salz, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$, orangerote Kristalle, das Au-Salz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, strohgelbe Kristalle, die bei 96° schm. und sich bei ca. 225° langsam zers. (J. Chem. Soc. London **83**. 763—65. Juli. Newcastle-on-Tyne. The Durham College of Science.)

Henle.

G. Book, *Über das Acetonylnitromekonin und die Reduktion desselben.* Die Formel des bei der Darst. des Opianindigos aus Nitroopiansäure und Aceton sich gleichzeitig bildenden *Acetonylnitromekonins* (I.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1498; C. **1902**. I. 1217) wurde durch eine Methoxylbestimmung und die Analyse einiger Derivate kontrolliert. — Oxim, $C_{13}H_{14}O_7N_2$. Gelbe Nädelchen aus A.; F. 170°. — Phenylhydrazon, $C_{19}H_{19}O_6N_3$. Rotgelbe, verfilzte Nädelchen aus viel A.; F. 184°. — Semicarbazon, $C_{14}H_{16}O_7N_4$. Gelbliche Nädelchen aus A.; F. 218°. — *Salze der p-Methoxy-m,γ-dioxy-β,γ-dihydro-α-chinaldin-ana-carbonsäure* (II.; vgl. l. c.). Das

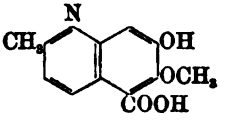
Ba-Salz, $(C_{12}H_{12}O_6N)_2Ba + 1H_2O$, wird aus der wss. Lsg. durch Aceton als amorpher Nd. gefällt; bei 160—170° wird es wasserfrei. — Das Au-Salz, $(C_{12}H_{13}O_6N)_2 \cdot HAuCl_4$ (goldgelbe Blättchen aus konz. HCl), ist gleich dem analogen Salz der um 1 Mol. H_2O ärmeren S. (III.) anomal zusammengesetzt, weil je 2 Mol. dieser Verbb.,

I.



II.

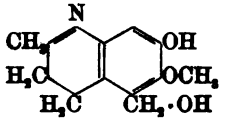
III.



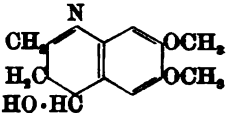
die gleichzeitig Basen u. ziemlich starke Carbonsäuren sind, unter sich ein inneres Salz bilden. — *Salze des m-Oxy-p-methoxy-α-chinaldins* (vergl. l. c.). Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}O_2N \cdot HCl$, F. 232°; $FeCl_3$ färbt die wässrige Lsg. schwach rosa. — Pikrat, $C_{11}H_{11}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Kanariengelbe, verfilzte Nädelchen aus h. W.; F. 233°. — Bei der Reduktion des Acetonylnitromekonins mit Sn + HCl werden ferner die folgenden Chinaldinderivate gewonnen, ohne daſs es gelang, die Entstehungsbedingungen der einzelnen Verbb. genau festzulegen. — *m-Oxy-p-methoxy-α-chinaldin-ana-carbonsäure* (III.). Rötlichgrau; F. 212°; unl. in W., A., Ä., Bzl.; Ag- und Ba-Salz fallen als gallertartige Ndd. aus. — Au-Salz, $(C_{12}H_{11}O_4N)_2HAuCl_4$. Hellgelber, amorpher Nd. aus konz. HCl; F. 168—170°. — *Py-Tetrahydro-p-methoxy-m,γ-dioxy-α-chinaldin-ana-carbonsäure.* Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}O_5N \cdot HCl$. Verfilzte Nädelchen; F. 213°; ll. in W. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{15}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Nädelchen; F. 204°. — Die beiden folgenden Verbb. dürften, wie in den Formeln IV. und V. angenommen ist, *ana*-Aldehydo-, bezw. *ana*-Methylolchinaldine sein, da auch bei der Reduktion des Phtalids nach HESSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1445; **11**. 237) eine Umwandlung der Carboxyl- in die Aldehyd- u. Alkoholgruppe erfolgt, und andererseits die Opiansäurederivate so leicht eine Methylgruppe abspalten, daſs die Formel VI. an Stelle von IV. weniger wahrscheinlich wird. —

IV.

V.



VI.



m-Oxy-p-methoxy-β,γ-dihydro-α-chinaldin-ana-aldehyd (IV.). Chlorhydrat, $C_{12}H_{13}O_3N \cdot HCl$. Amorpher Nd. aus A. + Ä.; F. 226°; ll. in W. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{13}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nädelchen; F. 203°. — *ana-Methylol-m-oxy-p-methoxy-β,γ-dihydrochinaldin* (V.). Weiſser Nd. aus konz. HCl + W.; F. 226°; unl. in W., A., Ä., Bzl.; ll. in konz. HCl, NH_3; das Ag- und Ba-Salz sind gallertartig. — Au-Salz, $C_{12}H_{15}O_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 4H_2O$. Amorph; F. 120—125°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2208—15. 11/7. [22/6.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

H. Decker u. **A. Stavrolopoulos**, *Über Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile.* (Schluſs von J. pr. Chem. [2] **64**. 85; **65**. 300; C. **1901**. II. 640; **1902**. I. 1233.) *8-Nitro-1-methylchinolon* (Zahlenbezeichnung nach BEILSTEINs Handbuch) $C_{10}H_8O_3N_2$. Dasselbe entsteht (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 261; C. **1903**. I. 524) durch Addition von Methylsulfat an o-Nitrochinolin und Behandlung mit alkal. Ferricyankalilsg. Aus Bzl. u. A. gelbe Nadeln, F. 133—134°. Mit PCl_5 liefert es nach der O. FISCHERschen Methode das *2-Chlor-8-nitrochinolin*, $C_9H_5O_2N_2Cl$, aus A. sichelförmige, zu Büscheln vereinigte Aggregate, F. 152°, ll. in Bzl. u. Chlf. Dasselbe gibt bei 10 Min. langem Kochen mit HCl das *8-Nitrocarbostyril* vom früher gefundenen (J. pr. Chem. [2] **45**. 52) F. 163°. Das Natriumsalz des letzteren liefert

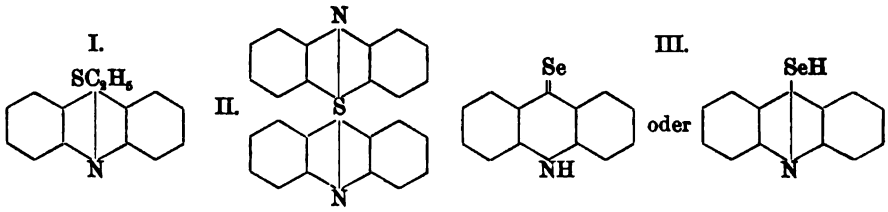
bei vier- bis fünfstündigem Erwärmen mit C_2H_5J auf 150° den Äthyllaktamäther, das *8-Nitro-1-äthylchinolon*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$, aus Bzl. hellgelbe, glänzende Schüppchen, F. 87°. — Mit überschüssigem Bromphosphor bildet das 8-Nitromethylchinolon bei 150° das *2,8-Tribromchinolin*, $C_9H_4Br_3N$, aus Bzl. wohl ausgebildete Tafeln, F. 165°, das beim Kochen mit konz. HCl das entsprechende *8-Dibromcarbostyril*, aus A. Nadeln, F. 188°, ll. in verdd. Alkalien — konz. fällen das Alkalisalz, gelbliche Würfeln — liefert. Beim Nitrieren von 8-Nitromethylchinolon in der Kälte mit H_2SO_4 u. der ber. Menge Salpeter entsteht das *8-Dinitro-2-methylchinolon*, $C_{10}H_7O_5N_3$, aus A. kleine, gelbliche Kristalle, F. 208°, während beim mehrstündigem Nitrieren mit möglichst konz. HNO_3 auf dem Wasserbade das bereits aus 6-Nitro-2-methylchinolon gewonnene *8,6-Trinitro-2-methylchinolon*, $C_{10}H_6O_7N_4$, F. 214—215°, sich bildet. Beim Nitrieren des 8-Nitrochinolons tritt also eine NO_2-Gruppe in die 6-Stellung u. bei der entsprechenden 6-Nitroverb. eine in 8-Stellung. (J. pr. Chem. [2] **68**. 100—3. 30/6. Genf. Univ.-Lab.) ROTH.

Alb. Edinger und **J. C. Ritsema**, *Zur Kenntnis des Thioakridons und des Selenakridons*. In Fortführung der Unterss. von EDINGER u. ARNOLD (J. pr. Chem. [2] **64**. 187. 471; C. **1901**. II. 1015; **1902**. I. 124) haben Vff. auf eine alkal. Lsg. von Thioakridon Verbb. einwirken lassen, wie Halogenäthyl, o-Nitrobenzylchlorid, Pikrylchlorid etc. und so *Äthyläther*, *o-Nitrobenzyläther*, *Pikryläther* des *Thioakridols* gewonnen. Die dem Thioakridon entsprechende *Selenverbindung* liefs sich nicht direkt erhalten, wohl aber bei Einw. von frisch bereiteter Selennatriumlsg. auf Chlor- oder Bromakridin; dasselbe wurde noch durch die Umwandlung in die entsprechenden Selenäther charakterisiert. Die entsprechende *Tellurverbindung* liefs sich überhaupt nicht rein gewinnen, so dafs also die Beständigkeit dieser Verbb. von den O- zu S- zu Se- zu Te-Akridonen abnimmt.

Experimenteller Teil. I. Thioakridonderivate. *Äthyläther*, $C_{15}H_{13}NS$ (Formel I.). B. a. Bei gelindem Erwärmen des Filtrates von 2 g Thioakridon in einer Lsg. von 0,25 g Na in 30 g 96%ig. A. nach Zusatz von 2 g Jod- oder Bromäthyl; b. bei ½stündigem Erhitzen von Thioakridon mit C_2H_5J im Einschmelzrohr bei 90—100° im Wasserbade. Aus PAe. gelbe Nadeln, F. 65°, verdünnte Säuren spalten in *Akridon* u. *Methylmerkaptan*. *Pikrat*, $C_{13}H_9NSC_2H_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus Chlf. unter Zusatz von A. gelbe Nadeln, F. 182—183°. Pt-Salz, $(C_{13}H_9NSC_2H_5HCl)_2 \cdot PtCl_4$, braune Nädelchen. — *o-Nitrobenzyläther*, $C_{13}H_9NS(CH_2)^1(NO_2)^2C_6H_4$. B. beim Erwärmen einer Lsg. von 0,5 g Na in 96%ig. A. nach Zusatz von 3 g Thioakridon und einer Lsg. von 3 g o-Nitrobenzylchlorid, aus Lg. umkristallisiert. Aus Aceton auf Zusatz von W. hellgelbe Blättchen, F. 129—130°, l. in A., Ä., Aceton, Chlf., unl. in Lg., mit Säuren sich zers. *Pikrat*, $C_{13}H_9NSC_7H_6(NO_2)C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Pyramiden, F. 190—191°. Pt-Salz, $[C_{13}H_9NSC_7H_6(NO_2)HCl]_2PtCl_4$, kleine, gelbe Nadeln. — *p-Nitrobenzyläther*, $C_6H_4(NO_2)^4(CH_2)^1 \cdot SNC_{13}H_9$. B. bei 5 Min. langem Erhitzen von 1 g Thioakridon mit 2 g fein verriebenem p-Nitrobenzylchlorid auf dem sd. Wasserbade. Aus Aceton auf Zusatz von W. gelbe Stäbchen, F. 152°, l. in A., Ä., Chlf., unl. in Lg., mit SS. sich zers. *Pikrat*, $C_{13}H_9NSC_7H_6(NO_2)C_6H_2 \cdot (NO_2)_3OH$, F. 204°. Pt-Salz, $(C_{20}H_{14}O_2N_2SHCl)_2PtCl_4$, braunes Pulver. — *Pikryläther*, $C_{13}H_9NS \cdot C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}$. B. Auf Zusatz einer Lsg. von 0,5 g NaOH in etwas W. und 40 g 96%ig. A. mit 2 g Thioakridon zu einer Lsg. von 3 g Pikrylchlorid in möglichst wenig A. Aus Chlf. lange, rote Nadeln, F. 233° unter Zers., l. in k. Eg., Xylol und Chlf., in verd. HCl etwas l., beim Kochen aber sich zers. — *Dinitrophenyläther*, $C_{13}H_9NS \cdot C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}$. B. aus einer wss. Lsg. von 0,5 g NaOH auf Zusatz von 20 g 96%ig. A., 1 g Thioakridon und 1 g Dinitrochlorbenzol-(1,2,4) in A. (Ausbeute fast quantitativ.) Aus viel Xylol gelbweifse Nadeln, F. 290° unter Verkohlung, l. in Eg.; liefert bei der Zers. mit konz. alkoh. HCl anscheinend das

Tetranitrodiphenyldisulfid, bei 290° sich zers., das nach WILLGERODT (BEILSTEINS Handbuch. III. Auflage. 2. 794. 816) aus dem bei dieser Verseifung wohl primär sich bildenden *Dinitrophenylmerkaptan* entsteht u. bei 280° explodiert. *Pikrat*, $C_{19}H_{11}O_4N_3S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus Aceton gelbe Nadeln, F. 226° unter Zers. Pt-Salz, $(C_{19}H_{11}O_4N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbes Pulver.

Anhang. Das von EDINGER und ARNOLD (l. c.) bei der Darst. von meso-Bromakridin, sowie bei der Einw. von PCl_5 ($^1/_2$—1 Teil) auf Thioakridon (1 Teil) neben meso-Chlorakridon beobachtete *schwefelhaltige Nebenprod.* erwies sich nach Zus. und Molekulargewichtsbest. als das *meso-Akridylsulfid* oder *Akridylthioakridol*, $C_{26}H_{16}N_2S$ (Formel II.), aus Chlf. durch Fällen mit A. gelbe Nadeln, F. 267°, l. in Chlf., Bzl., Xylol, unl. in A., Ä., Aceton, ll. in SS., aber in dieser Lsg. nicht beständig und durch Alkalien wieder ausfällbar. Wird durch alkoh. HCl in *Akridon* und *Thioakridon* aufgespalten und entsteht andererseits synthetisch — ein weiterer Beweis für seine Konstitution, analog der B. der Alkyl- und Phenyläther des Thioakridons — bei Einw. von meso-Chlorakridin auf Thioakridon durch Erwärmen mit Kaliumalkoholat.



II. ms-Selenakridon, bezw. ms-Selenakridol (Formel III.). Analog wie *Thioakridon* bei kurzem Aufkochen einer wss. Schwefelnatriumlsg. mit einer alkoh. Lsg. von Chlor- oder Bromakridin entsteht, läfst sich *Selenakridon* aus ms-Chlor- oder Bromakridin mittels Natriumselenhydrat oder Natriumselenid gewinnen (Ausbeute an Reinprod. etwa 80%). Aus verd. Aceton schwarzbraune Nädelchen, F. 238°, l. in Chlf. und Bzl., wl. in Lg., unl. in verd. SS., beständig in trockenem Zustande und bei Luftabschlufs, aber bei längerem Kochen und bei O-Zutritt, z. B. beim Kochen in A., Aceton und Alkalilsg. sich in Se und *Akridon* zers. — Derivate des Selenakridols. *Benzyläther*, $C_{13}H_8NSeC_6H_5CH_2$. B. aus 0,5 g Na, 60 g A., 4 g Selenakridon und 2,5 g Benzylchlorid. Aus k. verd. A. gelbweifse Nadeln, F. 110°, l. in fast allen organischen Solvenzien, sll. in verd. SS., mit ihnen durch W. dissociierbare Salze bildend. Wird durch A. und Kochen mit SS. oder Alkalien selbst an der Luft in *Akridon* und *Benzylselenhydrat* gespalten. Liefert bei der Verseifung mit konz. alkoh. HCl Akridon u. *Benzyldiselenid*, gelblichweifse Schuppen, F. 90° (vgl. JACKSON, LIEBIGS Ann. **179**. 8), unter primärer B. von *Benzylselenhydroxyd*, C_7H_7SeH. — *Pikrat*, $C_{20}H_{15}NSe \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, F. 179°. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{15}NSe \cdot HCl)_2PtCl_4$, brauner Nd. — *Methyläther*, $C_{13}H_8NSeCH_3$, B. a. aus 5 g Selenakridon, 60 g 96%ig. A., 0,5 g Na und 5 g CH_3J und besser b) aus Selenakridon und CH_2J im Einschmelzrohr (Ausbeute 80%). Aus k. verd. A. weifsgelbe Nadeln, F. 108°, l. in fast allen organischen Solvenzien, sich aber an der Luft und mit SS. zers. *Pikrat*, $C_{14}H_{11}NSeC_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, F. 176°. Pt-Salz, $(C_{14}H_{11}NSeHCl)_2PtCl_4$, roter Nd. — *ms-Pikrylselenakridon*, $C_{13}H_8NSe \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. B. aus einer ganz erkalteten Lsg. von 0,6 g NaOH, 60 g A. u. 4 g Selenakridon auf Zusatz einer k. Lsg. von 4 g Pikrylchlorid in möglichst wenig A. Aus Chlf.-A. rote Nadeln, bei 198° sich unter Verkohlung zers., unl. in Eg., Bzl., Chlf., fast unl. in A., Ä. und Lg., wl. in verd. S., mehr l. in konz. S., aber beim Kochen sich zers. — *Pikrat*, $C_{19}H_{10}O_6N_4Se \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Oktaeder, F. 166° unter Verkohlung. — *Dinitrophenyläther*, $C_{13}H_8NSe \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. aus

2 g NaOH, 25 g W., 90 g 96%ig. A., 5 g Selenakridon u. 5 g Dinitrochlorbenzol-(1,2,4) in A. Aus Xylol oder Chlf.-Lg. gelbweifse, säulenförmige Kristalle, F. 273° unter Aufschäumen, unl. in verd. SS., in starken SS. und in Eg. beim Erhitzen sich zers. *Pikrat*, $C_{19}H_{11}O_4N_3SeC_6H_3(NO_2)_2OH$, gelbe Nädelchen, F. 218° unter Aufschäumen. Pt-Salz, $(C_{19}H_{11}O_4N_3Se \cdot HCl)_2PtCl_4$, braunes Pulver.

Zum Schlufs geben Vff. eine Zusammenstellung der mesoständigen O-, S-, Se-, Te-Verbb. des Akridins. (J. pr. Chem. [2] **68**. 72—99. 30/6. Freiburg. Univ.-Lab. [Philosoph. Fakultät.].) ROTH.

J. O. Schlotterbeck u. H. C. Watkins, *Die Alkaloide von Adlumia Cirrhosa.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 596—601. Juni. — C. **1903**. I. 1142.) ALEXANDER.

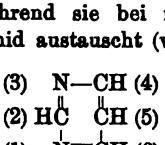
G. Frerichs, *Über die Einwirkung hoher Temperaturen auf Alkaloide beim Schmelzen derselben mit Harnstoff. I. Mitteilung. Narkotin und Hydrastin.* Setzt man Narkotin vorsichtig der trocknen Dest. aus, so erhält man einen bei 100° schm. neutralen Körper, indessen gelingt es nur schwer, auf diese Weise eine zur weiteren Unters. genügende Menge dieser Substanz darzustellen. Ein ausgezeichnetes Mittel, die Zers. des Narkotins durch hohe Temperaturen zu mäfsigen und den oben erwähnten Körper auch ohne Dest. zu erhalten, ist das Schmelzen mit Harnstoff. Man erhitzt ein Gemisch des Alkaloids mit der zwei- bis dreifachen Menge Harnstoff unter fortwährendem Umschwenken in einem Rundkolben über freier Flamme. Es bildet sich unter stürmischer NH_3-Entw. eine tief rotgelb gefärbte Fl., die man einige Minuten im Sieden erhält (Temperatur etwa 220°), auf 100—120° abkühlen läfst und dann in k. W. gieſst (auf 20 g Alkaloid 100 g W.). Man erhält, wenn die Zers. eine vollständige ist, eine klare, tief rotgelb gefärbte Lsg. Aus dieser Lsg. liefs sich als Spaltungsprod. *Mekonin* isolieren; Ausbeute 20—30% des Narkotins. Der Hydrocotarninrest des Narkotins scheint eine tiefgehende Zers. zu erleiden, da weitere Spaltungsprodd. nicht zu fassen waren.

Wird bei der Harnstoffschmelze nicht hoch genug oder nicht genügend lange erhitzt, so löst sich die Reaktionsfl. nicht klar in W. auf, sondern liefert gröfsere oder geringere Mengen harziger Abscheidungen. Diese bestehen aus unverändertem Narkotin und einem Isomeren desselben, dem *Gnoskopin*. Letzteres liefert bei der Harnstoffschmelze ebenfalls Mekonin, und ebenso entsteht beim Erhitzen des kristallinischen Gnoskopinjodmethylats mit Natronlauge das gleiche *Narceïn*, wie aus dem öligen Narkotinjodmethylat. Der Unterschied in der Struktur der beiden Isomeren kann also nur in einer Verschiedenheit der Art der Bindung zwischen dem Opiansäure- und Hydrocotarninrest bestehen. — Bei der Elementaranalyse des Mekonins erhielt Vf., als er nach der DUMASschen Methode N-Bestst. ausführte, gewisse Mengen eines in Kalilauge unl. Gases, die er anfangs für N hielt, später aber als KW-stoffe erkannte. Die DUMASsche Methode ist in solchen Fällen durch die KJELDAHLsche zu ersetzen. — Hydrastin liefert bei der Harnstoffschmelze ebenfalls Mekonin. (Arch. der Pharm. **241**. 259—70. 11/7. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Frederic Herbert Lees u. Frank Shedden, *Die elektrolytische Reduktion von Pheno- und Naphtomorpholonen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1903**. I. 1419.) *Isoacetyl-o-aminophenol* ist l. in verd. wss. Alkalien und gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine blaugrüne Färbung. — *N-Acetylmethyl-o-aminophenol* ist ll. in A., gibt in wss. Lösung mit $FeCl_3$ eine purpurne Färbung, die allmählich in braun übergeht, u. wird durch dreistündiges Erhitzen mit konz. HCl auf 140° zers. in Essigsäure und *N-Methyl-o-aminophenol*, $C_6H_4(OH) \cdot NHCH_3$, farblose, rhombische Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 96—97°. — Das Chlorhydrat des *N-Methyläthyl-o-aminophenols*, $C_9H_{13}ON \cdot HCl$, ist sll. in W. und A. und gibt in wss. Lsg. mit

$FeCl_3$ eine purpurbraune Färbung. — *N-Methylphenomorpholin* hat Kp_{769}. 252—254°; sein Chlorhydrat, $C_9H_{11}ON \cdot HCl$, kristallisiert aus A. in Nadeln, die bei 167—168° zu einem smaragdgrünen Öl schm. — *β-Naphtomorpholon* wird durch Reduktion von α-Nitro-β-naphtoxyessigsäure mittels Eisenfeilicht und Essigsäure dargestellt und ist ll. in kaustischen Alkalilsgg., unlöslich in Alkalicarbonaten. — *N-Methyl-β-naphtomorpholon* wird durch Behandeln des Na-Derivats des β-Naphtomorpholons mit CH_3J in alkoh. Lsg. bei 100° bereitet; es kann aus absol. A. umkristallisiert werden und ist unl. in kaustischen Alkalien, swl. in verd. SS. — *N-Methyläthyl-α-amino-β-naphtol* ist ll. in verd. wss. Alkalien, gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine dunkelbraune Färbung u. wird durch Schütteln mit wss. Lsgg. von $FeCl_3$, $K_3Fe(CN)_6$, $AgNO_3$ oder ähnlichen Reagenzien in der Kälte in β-Naphtochinon und Methyläthylamin zers.; sein Sulfokampfylat ist ll. in A. und wird aus alkoh. Lsg. durch Ä. in harten, wasserfreien Prismen vom F. 203—204° niedergeschlagen; sein Jodhydrat, $C_{13}H_{15}ON \cdot HJ$, schm. bei 183° unter HJ-Entw. — *N-Methyl-β-naphtomorpholin* ist unl. in Alkalien u. gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine blaugrüne Färbung. (J. Chem. Soc. London **83**. 750—63. Juli. London E. C. The Wellcome Chemical Research Laboratories.) HENLE.

Ernst Büttner, *Einige Umsetzungen des 2,4,6-Trichlorpyrimidins.* Mit alkoholischer NH_3 liefert diese Base oberhalb 200° nur 2,4,6-Triaminopyrimidin während sie bei niedrigeren Temperaturen die Halogene nur teilweise gegen Amid austauscht (vergleiche Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3062; C. **1901**. II. 1172). —



Pyrimidin

Tröpfelt man 30 g der Trichlorverb. in 200 ccm 15%ig. alkoh. NH_3 ein u. filtriert nach einigen Stdn. ab, so erhält man 21 g eines Gemisches von *6-Amino-2,4-dichlor-* und *2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin.* Erstere Base ist in Benzol schwerer l., schm. bei 271°, sublimiert in sternförmigen Kristallen und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Das in Bzl. leichter l. Isomere stellt man am besten durch Kochen von 25 g *Malonylguanidin*, $NH_3 \cdot C{<}^{N—CO}_{NH—CO}{>}CH_2$, mit 125 ccm $POCl_3$ dar; es schm. bei 221°, sublimiert ebenfalls in sternförmigen Kristallen, ist aber mit Wasserdampf leicht flüchtig. Durch 2-stünd. Kochen mit Zinkstaub + W. läſst es sich zu *2-Aminopyrimidin*, $C_4H_5N_3$, reduzieren. F. 127—128°; sublimierbar; in W. mit neutraler Rk. ll. — Chlorhydrat. Salmiakähnliche Kristalle; F. 196°; ll. in W. — Pt-Salz. Gelbe, warzenförmige Nadelkonglomerate; F. 216° unter Aufschäumen; zl. in W. — Pikrat. Haarfeine, gelbe Nädelchen; F. 237—238°; wl. in h. W. — Kochen mit HJ + rotem Phosphor spaltete aus dem 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin NH_3 ab; mittels rauch. HJ + PH_4J wurde im Rohr bei 100° *2-Amino-4-oxy-6-jodpyrimidin*, $C_4H_4ON_3J$, gewonnen; Nädelchen; F. 241° unter Zers.; wl. in W., ll. in verd. Alkali. — Das 2,4-Dichlor-6-aminopyrimidin wird von Zinkstaub + W. nicht verändert u. liefert mit rauch. HJ + PH_4J bei gelindem Erwärmen *4-Jod-6-aminopyrimidin*, $C_4H_4N_3J$; Nadeln, die bei 211° zu einer blutroten Fl. schm. und sich wenige Grade höher unter Jodabgabe zers. — Durch 2-stünd. Erhitzen mit 4—5-fach n. alkoh. NH_3 auf 180—200° geht diese Base in *4,6-Diaminopyrimidin*, $C_4H_6N_4$, über, das schwer völlig rein zu erhalten ist; aus W., Essigester oder A. umkristallisiert und im Vakuum sublimiert, schm. es bei ca. 267°. — Zur Darst. von *6-Aminopyrimidin*, $C_4H_5N_3$, kocht man 1 g 4-Jod-6-aminopyrimidin 1 Stde. mit 5 g Zinkstaub u. 100 ccm W., engt das Filtrat auf wenige ccm ein, fügt KOH hinzu und destilliert die ausfallenden gelben, körnigen MM. — Chlorhydrat. Rhombische Tafeln; ll. — Das Pt-Salz (gezahnte Nadeln) und Pikrat (haarfeine Nädelchen) sind wl.

Bei 160° liefert das 2,4,6-Trichlorpyrimidin mit alkoh. NH_3 *2,4,6-Triamino-*

pyrimidin und *2,6-Diamino-4-chlorpyrimidin*, $C_4H_5N_4Cl$, welch letzteres (rhombenförmige Tafeln aus W.; F. 198°) auch durch 3-stünd. Erhitzen von 2,4,6- u. 4,2,6-Aminodichlorpyrimidin mit alkoh. NH_3 erhältlich ist. — Durch Kochen mit Zinkstaub + W., sowie durch Schütteln seiner wss., stets neutral erhaltenen Lsgg. mit Na-Amalgam läßt sich dem Chlordiamin das Halogen nicht vollständig entziehen; dagegen gelingt dies durch Einw. von Zinkstaub + Essigsäure oder auf dem Umwege über das *2,6-Diamino-4-jodpyrimidin*, $C_4H_5N_4J$, das man durch Kochen der 2,6-Diamino-4-chlorbase mit HJ + rotem P bereiten kann. Kristalle; F. 187—188°. — Liefert bei 1-stünd. Kochen mit Zinkstaub + W. *2,6-Diaminopyrimidin*, $C_4H_6N_4$; dasselbe entsteht auch, wenn man 2 g Diaminochlorpyrimidin in 40 ccm absol. A. löst, 8 g Zinkstaub hinzugibt, bei 60° 8 ccm rauch. HCl unter Turbinieren zutropfen läßt, einengt, das ausfallende $ZnCl_2$-Doppelsalz in sehr wenig W. löst u. mit KOH zerlegt. Farnkrautähnliche Kristalle; F. 144—145°; sublimierbar; in W. mit stark alkal. Rk. l. — Chlorhydrat. Moosförmige, ll. Büschel. — Chromat. Gelbe Nadeln. — Pikrat. Citronengelbe, haarfeine Nadeln. — Au-Salz. Citronengelbe, verfilzte Nadelbüschel. — Diese Salze, wie auch die Pt-Verb., $C_4H_6N_4 \cdot H_2PtCl_6$ (gelbe, bei 270° noch nicht schm. Nadeln) sind wl.

Durch Eintröpfeln von 2,4,6-Trichlorpyrimidin in konz. alkoh. KSH-Lsg., Verdünnen mit W. und Fällen mit HCl gewinnt man das *2,4,6-Trithiopyrimidin*, $C_4H_4N_2S_3$, in gelben Flocken, die in W. und SS. unl., in Ätzalkalien und NH_3 l. sind und aus diesen Lsgg. von SS. als amorphes Pulver gefällt werden. — Das *2,4,6-*(oder *4,6,2-*)*Methoxydichlorpyrimidin*, $C_5H_4ON_2Cl_2$, bildet sich bei langsamem Zufügen einer Lsg. von 0,7 g Na und 14 ccm Methylalkohol zu einer eiskalten Lsg. von 5,5 g Trichlorpyrimidin in 50 ccm Methylalkohol. Nadelbüschel aus PAe.; F. 51°; ll. in A.; unl. in W.; flüchtig mit Wasserdampf. — Durch Behandlung dieser Verb. mit Na-Methylat entsteht ein *Dimethoxychlorpyrimidin*, $C_6H_7O_2N_2Cl$, von unbekannter Stellung des Halogens; dicke Nadeln oder Tafeln aus wenig Lg.; F. 73°; destillierbar. — Die Umsetzung der Trichlorverb. mit Na-Methylat bei 100° führt zum *2,4,6-Trimethoxypyrimidin*, $C_7H_{10}O_3N_2$; dicke Nadeln; F. 53°; Kp. 232°. — Au-Salz. Citronengelbe Nadeln; wl. — Chromat. Gelbe, sechseckige Tafeln; zl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2227—35. 11/7. [22/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

P. A. Levene, *Darstellung und Analyse einiger Nukleïnsäuren.* (*Vierte Mitteilung.*) In Fortsetzung früherer Verss. (Ztschr. physiol. Ch. **37**. 402; **38**. 80; C. **1903**. I. 1271. 1366) hat Vf. festgestellt, daß man durch Zers. von *Pankreasnukleïnsäure* mit H_2SO_4 von 25% bei 175° mittels der bekannten Methoden bei Verarbeitung von 150 g 6 g Cytosinpikrat, 5 g Thymin und 1 g Uracil, aus *Hefenukleïnsäure* 7 g Cytosinpikrat und 5 g Uracil, aber kein Thymin erhält. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 4—8. 4/7. [19/5.]. Physiolog. Chem. Abteil. des Pathol. Inst. der New-Yorker Krankenhäuser.)

NEUBERG.

G. Hüfner, *Noch einmal die Frage nach der „Sauerstoffkapazität des Blutfarbstoffs".* Vor acht Jahren hat Vf. mitgeteilt, daß Lsgg. von Blutkörperchen, die durch Zusatz von Hydrazinhydrat und nachfolgendes mehrstündiges Auspumpen sauerstofffrei gemacht sind, bei einer Temperatur von 20,5° für je 1 g Hämoglobin 1,2—1,34 ccm (auf 0° und 760 mm reduziert) Kohlenoxyd aufzunehmen vermögen. Aus dem Eisengehalte des Rinderhämoglobins (= 0,336%) berechnet sich das Molekulargewicht des letzteren unter der Annahme, daß 1 Mol. Hämoglobin 1 Mol. Eisen enthält, zu 16669; verbindet sich also 1 Mol. Hämoglobin mit 1 Mol. Kohlenoxyd, so müssen sich hiernach die Verbindungsgewichte wie 16669 : 28 = 1 : 0,001679 verhalten. Da nun 0,001679 g Kohlenoxyd ein Vol. von 1,34 ccm einnehmen, so stimmt das Ergebnis dieser Berechnung mit den vom Vf. gefundenen Werten gut

überein. Es sind nun aber von anderer Seite über den gleichen Punkt abweichende Beobachtungen mitgeteilt worden, so daſs sich Vf. veranlaſst gesehen hat, seine Verss. zu wiederholen. Zum Austreiben des Kohlenoxyds benutzte Vf. Ferricyankalium, welches nach HALDANE die lockere Verbindung zwischen dem Hämoglobin und dem Kohlenoxyd unter Methämoglobinbildung zu lösen vermag. Es ergab sich abermals, daſs 1 g Hämoglobin 1,32—1,34 ccm Kohlenoxyd zu binden im stande war. Bezüglich der Details, sowie der theoretischen Ausführungen sei auf das Original verwiesen. (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1903**. 217—24. 19/6.) BURIAN.

P. A. Levene, *Notiz zur Chemie der Glucothionsäure aus dem Tendomucin.* Vf. hat früher aus Sehnenmucin (Ztschr. physiol. Ch. **31**. 395; C. **1901**. I. 750) eine Substanz dargestellt, die Ähnlichkeit mit Chondroïtinschwefelsäure besitzt. Während aber letztere nach den Unterss. von ORGLER und NEUBERG (Ztschr. physiol. Ch. **37**. 407; C. **1903**. I. 1146) weder Glucuronsäure, noch Furfurol bei der Spaltung ergibt, liefert die Substanz aus Sehnenmucin bei der Dest. mit HCl Furfurol; ein Nachweis von Glucuronsäure gelang nicht. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 1—3. 4/7. [19/5.] Physiol. Chem. Abteil. des Pathol. Inst. der New-Yorker Krankenhäuser.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

Archibald E. Garrod, *Über chemische Individualität und chemische Mifsbildungen.* Die verschiedenen Familien, Generationen und Spezies der Tiere und Pflanzen unterscheiden sich in ihrem chem. Bau und den Prodd. ihres Gewebsstoffwechsels ebenso voneinander, wie in ihrer anatomischen Struktur und Gestalt. Vf. erinnert an die Angaben HUPPERTs über die zweifellose Verschiedenheit der Konstitution und Kristallform unter den Hämoglobinen verschiedener Tiere, an die Verschiedenheit der Gallensäuren bei verschiedenen Tierarten, sowie die B. anderer spezifischer Stoffwechselprodd., wie die der Kynurensäure beim Hunde. Vf. führt für seine Annahme, daſs innerhalb einer Spezies ähnliche Verschiedenheiten bestehen und erkannt werden könnten, wenn man nur über empfindliche Methoden zum Nachweis verfügte, als Beweis u. a. den Albinismus an, der von einem Mangel in der Melaninbildung herrührt. Die Alkaptonurie ist eine andere Art der chem. Mifsbildung; nicht unwahrscheinlich ist dies auch für die Cystinurie. Chem. Mifsbildungen treten ferner häufig bei nahen Blutsverwandten auf, z. B. frühzeitige Entwicklung des Diabetes. Wahrscheinlich ist der Zustand, der zur B. von Xanthinsteinen führt, noch ein solcher Fall. (PFLÜGERs Arch. **97**. 410—18. London.) PROSK.

Bille Gram, *Über die Proteïnkörner im Samen der Ölgewächse.* Vf. hat die bisherigen Angaben über die Bestandteile der Proteïnkörner ölführender Samen nachgeprüft und zu vervollständigen gesucht und den mikroskopischen Bau eingehend studiert, um dadurch Anhaltspunkte zur Unterscheidung der einzelnen Samen zu gewinnen. Bei diesen Unterss. hat sich der Hauptsache nach folgendes ergeben: die sog. Haut der Proteïnkörner ist ziemlich resistent und verträgt gewöhnlich Behandlung mit mittelstarker Kalilauge (3%ig.), doch wird dadurch mitunter schnelle Quellung verursacht, so daſs die Häute platzen und dann schwer nachzuweisen sind. Die Grundmasse der Proteïnkörner enthält einen in W. und in A. l. Stoff, der die Rkk. des Rohrzuckers gibt. In den Ricinusgloboiden konnte aufser den von PFEFFER gefundenen Bestandteilen *Bernsteinsäure* nachgewiesen werden. Wahrscheinlich besitzen auch die Globoide der anderen untersuchten Samen eine entsprechende Zus., da ihr Verhalten gegen Reagenzien sehr ähnlich ist. Die Glo-

boide und Kristalle der kristalloidfreien Körner des Fenchelsamens sind phosphorsaure, äpfel- und bernsteinsaure Salze von Mg und Ca. Vermutlich gilt dies auch für die Samen der anderen Doldenpflanzen. Die Kristalloide, die in Kristallform, in kristallähnlicher oder in abgerundeter Form vorkommen, finden sich in den einzelnen Samen sowohl in einer als in mehreren dieser Formen, fehlen zuweilen auch in einzelnen Proteïnkörnern ganz. Sie sind auch häufig zusammengesetzt. Zur Unters. ihrer Form ist die Anwendung ätherextrahierten Pulvers und eine Lsg. von Borax-Weinstein zu empfehlen. Für die technische Mikroskopie ist die genaue Kenntnis der Proteïnkörner von diagnostischem Wert, speziell der Nachweis entschälter Ricinussamen in Ölkuchen ist allein mit Hilfe dieser Methode möglich. Der Arbeit sind zahlreiche Abbildungen beigegeben. (Landw. Ver.-Stat. **57**. 257 bis 296. Kopenhagen. Pharmazeut. Lehranst.) MACH.

H. Wefers-Bettink und **J. L. Heyl**, *Vorläufige Untersuchung von Kilangit, einem Fischgift.* Die Unters. der Blätter von Kilangit, einer Pflanze, die im indischen Archipel von den Eingeborenen als Fischgift gebraucht wird, ergab, dafs sie als wirksamen Bestandteil einen saponinartigen Stoff enthalten; ob es sich um ein noch unbekanntes, oder um ein bereits bekanntes Saponin handelt, konnte noch nicht festgestellt werden. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 589—91. 18/7. Utrecht. Pharm.-chem. Lab.) HENLE.

Richard Windisch, *Über Sonnenblumensamenkuchen.* Vf. teilt aufser einigen Daten über die Verarbeitung und die von den Samen gewonnenen Ausbeuten an Öl, Kuchen und Abfällen die Zus. einer Anzahl Sonnenblumensamen, entschälter Kerne, Samenschalen und Kuchen ungarischer Provenienz mit. (Landw. Ver.-Stat. **57**. 305—16. Keszthely. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Emil Gerber, *Über die chemischen Bestandteile der Parakresse (Spilanthes oleracea. Jacquin).* Das trockne Kraut wurde durch Ä. erschöpft, das äth. dunkelgrüne Extrakt (aus 1 kg Kraut 32 g Extrakt) in möglichst wenig absolut. A. gel., die Lsg. mit viel W. verd. und die milchige Fl. tagelang der Wasserdampfdest. unterworfen, wobei 8 g eines äth. Öles von schwach grüner Farbe, angenehmem, aromatischem Geruch und brennend prickelndem Geschmack, D^{16} 0,847, $\alpha = +1{,}85$, übergingen. Dieses äth. Öl lieferte bei der Rektifikation im Vakuum eine Hauptfraktion vom Kp_{35}. 145—155°, die durch Behandlung mit $KMnO_4$-Lsg. bei Wasserbadtemperatur weiter gereinigt wurde. Es wurde so ein ungesättigter KW-stoff $C_{15}H_{30}$, das *Spilanthen*, farblose Fl., Kp. 220—225°, Kp_{35}. 135—138°, D^{15}. 0,845 indifferent gegen $KMnO_4$, erhalten. Das Bromadditionsprod., $C_{15}H_{30}Br_2$, ist ein gelbes, dickliches Öl.

Das durch Wasserdampfdest. von den flüchtigen Bestandteilen befreite äth. Extrakt enthielt aufser dem scharfen Stoff, im folgenden Spilanthol genannt, nur Chlorophyll, Fett und kristallisierbares Phytosterin. Die Isolierung des *Spilanthols* ist mit grofsen Schwierigkeiten verbunden, da es nicht kristallisiert, mit keinem der etwa in Betracht kommenden Reagenzien Verbb. eingeht und sich den Lösungsmitteln gegenüber ähnlich wie Fette und Phytosterin verhält. Da es aber von Alkalien in wss. Lsg. auch in der Hitze so gut wie garnicht, in alkoh. Lsg. erst bei hoher Konzentration an Alkali angegriffen wird, so lassen sich die Fette leicht durch Verseifen entfernen; die Hauptschwierigkeit bietet die völlige Abtrennung des Phytosterins. Rötlich braun gefärbter Körper von dicker Sirupkonsistenz, schwach eigenartigem Geruch und brennendem, prickelndem Geschmack, Zus. $C_{37}H_{64}O_3N_2$ (?), ll. in den organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in PAe., so gut wie unl. in W., Alkalien, Alkalicarbonaten und verd. SS., nicht unzers. flüch-

tig, optisch inaktiv und frei von Methoxylgruppen. Reagiert in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$, Gerbsäure, Pikrinsäure, Bleiacetat und Diazoamidobenzol nicht, wird durch konz. H_2SO_4 dunkel gefärbt, durch rauchende HNO_3 explosionsartig oxydiert. Das Bromadditionsprod. ist ölig. Beim Erhitzen des Spilanthols mit konz. alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler oder mit rauchender HCl im Rohr auf 150° spaltet sich eine mit Wasserdämpfen flüchtige *Base* $C_4H_{11}N$ ab, deren wss., ammoniakalisch riechende Lsg. mit $AgNO_3$ Spiegelb., mit $CuSO_4$ einen blauen Nd. hervorruft und gegen FEHLINGsche Lsg. indifferent ist. $C_4H_{11}N \cdot HCl$, farblose Nadeln, F. 163°, sll. in W. und A., fast unl. in Ä. $(C_4H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, hellgoldgelbe, sechsseitige Tafeln, F. 232—235° unter Aufschäumen, zl. in W., weniger in A. $C_4H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 154—156°, zl. in W. Die konz. wss. Lsg. des Chlorhydrats gibt mit $HgCl_2$, Pikrinsäure, Jodjodkalium, Kaliumkadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid und Ferrocyankalium keine Rk., mit Kaliumwismutjodid rote Prismen, mit NESSLERs und MILLONs Reagens weiße Ndd., mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$ nur in konz. Lsgg. kristallinische Ndd. und färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan nicht.

Von Phytosterinen wurden zwei — farblose Nadeln von F. 132—133 und 175—178° — isoliert. Das Fett von Spilanthes oleracea besteht größtenteils aus Estern der *Cerotinsäure*. In dem alkoh. Extrakt der mit Ä. erschöpften Droge konnten u. a. größere Mengen von *Cholin* nachgewiesen werden; außerdem enthält das Kraut ziemlich viel KNO_3. (Arch. der Pharm. **241**. 270—89. 11/7. Leipzig. Pharmak. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Charabot und **A. Hébert**, *Einfluß der Natur der äußeren Umgebung auf die Bildung und Entwicklung der Riechstoffe bei den Pflanzen.* Vff. haben Pfefferminzpflanzen in der bereits beschriebenen Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 160; C. **1903**. I. 528) der Einw. von Mineralsalzen ausgesetzt und nunmehr den Einfluß dieser Salze auf die Entw. des äth. Öles studiert. Die besten Resultate wurden mit Chlorammonium erhalten, welches die Ausbeute an äth. Öl beträchtlich zu steigern vermag. KCl und NaCl beeinflussen dagegen die B. der Terpenverbb. nicht sonderlich. Die Sulfate, besonders Mn-, K- und NH_4-Sulfat, scheinen die B. von Riechstoffen zu begünstigen, ebenso Natriumnitrat und Dinatriumphosphat. Die Salze wirken im allgemeinen günstig auf die Esterifizierung des Menthols ein, und zwar besteht eine Beziehung zwischen der Intensität der Esterifizierung und der Abnahme des Wassergehalts. Da außerdem die Salze, welche die Abnahme des Wassergehalts am stärksten beeinflussen, auch eine Zunahme des Verhältnisses zwischen esterifizierter flüchtiger S. und Gesamtacidität bewirken (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1230; C. **1903**. I. 1009), so entspricht ein geringer Wassergehalt nicht allein einer stärkeren Esterifizierung des A., sondern auch einer solchen der Säure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1678—80. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. A. Pekelharing und **W. Huiskamp**, *Die Natur des Fibrinferments.* Gegen die Ansicht der Vff., daß die Nukleoproteïde der Thymus mit Kalk zusammen das Fibrinferment bilden, hat HAMMARSTEN (Ergebnisse der Physiologie I. 330) Bedenken erhoben mit dem Hinweis, daß die Enzymwirkung den erwähnten Eiweißkörpern infolge mechanischer Mitfällung anhafte. Die von den Vff. zur Stütze ihrer Behauptung erbrachten neuen Beweise, bezügl. deren Details aufs Original verwiesen sei, sind im wesentlichen die folgenden. Auffallenderweise sind gerade P-haltige Proteïde Träger der Fermentwirkung, sie stehen an Menge meist erheblich gegen andere fällbare Eiweißstoffe zurück, und es wäre unverständlich, warum das Enzym ausschließlich in die minder massige Fraktion eingehen sollte. Schwer zu deuten wäre auch die Behinderung durch Ca- und Mg-Salze, sowie besonders die Tatsache, daß bei verschiedenen Temperaturen eine Zerstörung des Zymogens

erfolgt. Dieses Verhalten steht am besten im Einklang mit der Annahme, daſs die Proteïde des Blutplasmas und der Thymus (Proteïd und Nukleohiston) selbst die Fibrinzymogene darstellen. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 22—33. 4/7. [24/5.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) NEUBERG.

Leonid Iwanoff, *Über die fermentative Zersetzung der Thymonukleïnsäure durch Schimmelpilze.* Während eiweiſsfreie Nukleïnsäure (aus Thymus) durch Trypsin nicht bis zum Auftreten von Phosphorsäure oder Purinbasen zerlegt wird, findet sich ein solches Enzym in Pilzen, wie Penicillium glaucum und Aspergillus niger. Das Ferment kann durch Zertrümmerung der Zellsubstanz von dieser getrennt werden, wird aber durch höhere Temperatur vernichtet; wegen seiner Verschiedenheit von proteolytischen Enzymen nennt Vf. es *„Nuklease"*. Die Tätigkeit dieses Enzyms bedingt offenbar die physiologische Rolle der Nukleoproteïde. F. UMBER hat gezeigt (Ztschr. f. klin. Medizin **43**. 281. 1901), daſs die Eiweiſskomponente der Nukleoproteïde durch Pepsin und Trypsin verdaut wird, die Nuklease besorgt die Aufspaltung der Nukleïnsäurekomponente. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 31—43. 4/7. [25/5.] Leipzig. Botan. Inst.) NEUBERG.

George Senter, *Das Wasserstoffsuperoxyd-zersetzende Enzym des Blutes. I.* Wasserstoffsuperoxyd wird durch Blut zersetzt. Es konnte durch Ausfällung mit A. aus dem Blut ein von Hämoglobin freier Stoff erhalten werden, dem die zers. Wirkung auf das H_2O_2 zukommt, und der vom Vf. *Hämase* genannt wird. Die Eigenschaft des Blutes, Guajaktinktur zu bläuen, steht nicht in Zusammenhang mit dessen zersetzender Wirkung auf H_2O_2, da Hämase die erstere Eigenschaft nicht besitzt. Durch eine geeignete Meſsmethode gelang es, die Einw. der Hämase auf das H_2O_2 unter Bedingungen zu studieren, bei denen die Hämase selbst nicht zerstört wird. Die Geschwindigkeit der Katalyse des H_2O_2 durch Hämase ist der jeweils vorhandenen Menge des Enzyms u. des Wasserstoffsuperoxyds proportional, und nur in konzentrierteren H_2O_2-Lsgg. etwas kleiner als der H_2O_2-Konzentration entspricht. Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit steigt bei Erhöhung der Temperatur um 10° auf das 1,5-fache. Die Geschwindigkeit, mit der die Hämase bei der Erwärmung an Wirksamkeit verliert, wurde bei 45, 55 und 65° gemessen. Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure verzögern die Zers. des H_2O_2 durch das Enzym, ohne bei geringen Konzentrationen das Enzym selbst dauernd zu verändern. Natronlauge wirkt ähnlich. Kaliumnitrat und Kaliumchlorat üben eine stark verzögernde Wirkung auf die Rk. aus. Anilin ist ein schwaches, Cyankalium ein starkes Gift für die Hämase. Die Analogien zwischen den Wirkungen von Enzymen u. anorganischen Katalysatoren werden vom Vf. hervorgehoben. (Z. physik. Ch. **44**. 257—318. 7/7. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

Charles Claude Guthrie, *Die Einwirkung von Formaldehyd auf Hämolyse und Blutgerinnung.* Formaldehyd verzögert den Eintritt der Blutgerinnung, ja verhindert ihn selbst auf unbegrenzte Zeit, wenn ein gewisser Minimalgehalt an Formaldehyd erreicht ist. Dieser Minimalgehalt unterliegt individuellen Schwankungen: er betrug bei sieben verschiedenen Hunden 1 Tl. Formaldehyd auf 66,6—185,5 Tle. Blut. Kleine Formaldehydmengen verzögern nicht den Beginn, wohl aber den Verlauf der Spontanhämolyse; ein Formaldehydgehalt, der ausreicht, die Gerinnung zu verhindern, genügt meistens vollauf, um auch die Spontanhämolyse zu unterdrücken. Blutmischungen, die so viel Formaldehyd enthalten, daſs keine Spur einer Spontanhämolyse erfolgt, werden durch W. oder Sapotoxinlsg. schnell und intensiv hämolysiert. Veränderungen im spektroskopischen Verhalten des Hämoglobins werden durch Formaldehyd nicht bewirkt. Blut kann tagelang bei Zimmertempe-

ratur aufbewahrt werden, wenn man etwas Kaliumoxalat zur Verhinderung der Gerinnung und ein klein wenig Formaldehyd (1 : 1000—500) zur Hintanhaltung von Hämolyse und Fäulnis zusetzt. (Amer. Journ. of. Phys. **9**. 187—292. 1/6. Chicago. Physiol. Lab. of the Univ.) BURIAN.

Emil Abderhalden und **Peter Bergell**, *Der Abbau der Peptide im Organismus.* Die Vff. haben das Schicksal des einfachsten Vertreters von EMIL FISCHERS Dipeptiden, des Glycylglycins, im Organismus verfolgt. Während Glykokoll von Kaninchen anscheinend restlos verbrannt wird, konnte nach subkutaner Verabfolgung von freiem wie HCl-Glycylglycin im Harn Glykokoll nachgewiesen und als Naphtalinsulfoverb. isoliert werden. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 9—11. 4/7. [20/5.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

Alexander Ellinger, *Die Indolbildung und Indikanausscheidung beim hungernden Kaninchen.* F. BLUMENTHAL und ROSENFELD haben behauptet, daſs beim hungernden Kaninchen das Harnindikan nicht aus irgend welchen im Darm vorhandenen Indolmengen stammt. Vf. zeigt, daſs diese Behauptung unrichtig ist; denn einmal war die Methode der genannten Autoren, Indol direkt im Destillat der Fäces nachzuweisen, viel zu unempfindlich, und andererseits kann das Fehlen von Indol im Darminhalt des Kaninchens auf vollständiger Resorption durch die groſse resorbierende Fläche des Pflanzenfressers beruhen. Vf. hat im Ä.-Extrakt von Kaninchenfäces Indol deutlich nachweisen können, so daſs keine Verschiedenheit im Verhalten des Pflanzenfressers und Fleischfressers besteht, in dessen Darminhalt (bei Hund und Katze) schon 1886 FRIEDRICH MÜLLER einwandsfrei Indol nachgewiesen hat. Die hohe Indikanausscheidung, die BLUMENTHAL und ROSENFELD beim Hungerkaninchen besonders betonen, findet im Kotfressen der hungernden Tiere ausreichende Erklärung. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 44—54. 4/7. [30/5.] Königsberg i. Pr. Univ. Lab. f. mediz. Chem. u. exper. Pharmakol.) NEUBERG.

Jacques Loeb, *Über die relative Giftigkeit von destilliertem Wasser, Zuckerlösungen und Lösungen von einzelnen Bestandteilen des Seewassers für Seetiere.* Zu den Verss. diente der zu den marinen Crustaceen gehörige Gammarus; es wurde festgestellt, wie lange die Atembewegungen der Tiere im dest. W. oder in anderen Lsgg. dauerten. Für die benutzte Art von Gamarus waren dest. W. und eine mit dem Seew. der Bay von San Franzisco (mit 2,2% Salzgehalt) isoosmotische Zuckerlsg. ungefähr gleich giftig. Hypotonische Zuckerlsgg. waren nicht ganz so giftig wie die letzteren. Es folgt aus allen Beobachtungen, daſs das im Seew. enthaltene NaCl allein giftig ist u. Gammarus rasch tötet, daſs aber seine Giftwirkung durch im Seew. enthaltene Ca- und K-Salze aufgehoben wird. Die darin enthaltenen Ca- und K-Ionen allein sind jedoch in noch höherem Maſse giftig; diese Giftigkeit wird aber wieder durch das NaCl aufgehoben. Für die gegenseitige Aufhebung dieser Giftwirkungen ist es nötig, daſs die Konzentration der antagonistisch wirkenden Salze, resp. Ionen in einem bestimmten Verhältnisse zu einander stehen, welches ungefähr dem entspricht, in welchem dieselben im n. Seew. zu einander stehen.

Die gefundenen Tatsachen unterstützen die vom Vf. früher begründete Anschauung, daſs das Seew. für die in ihm enthaltenen Tiere (und das Serum eines Tieres für dessen Gewebe) eine physiolog. äquilibrierte Salzlsg. ist, in der sich die Giftwirkungen gegenseitig aufheben, welche die einzelnen Bestandteile haben, wenn sie allein in Lsg. sind (oder wenn die Konzentration der Bestandteile allein sich verschiebt.)

Die Giftwirkung von dest. W. und einer Zuckerlsg. auf Gammarus beruht wesentlich darauf, daſs Elektrolyte, resp. Ionen aus dem Tiere austreten. Möglicher-

weise erfolgt der Austritt antagonistischer Salze oder Ionen nicht gleich schnell oder nicht in gleichem Verhältnisse. Eine so bedingte Störung des Verhältnisses der Konzentration antagonistischer Salze oder Ionen in den Geweben des Tieres müfste den Eintritt des Todes beschleunigen. (PFLÜGERs Arch. **97**. 394—409. Physiol. Lab. Univ. California. Berkeley.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gustav Schweitzer, *Milchhygienische Studien. A. Die Behandlung der Milch im Haushalte unter spezieller Berücksichtigung des Milchpasteurisierapparates von Dr. E. Kobrak.* Nach einer Einleitung über die Infektion der Milch durch bakterielle Keime, deren Wirkung und Abtötung, beschreibt Vf. den Wirkungswert der im Haushalte gebräuchlichen Pasteurisierapparate, SOXHLET, OPPENHEIMER, Thermophore von SZCZAWINSKI und insbesondere den App. von KOBRAK. Dieser App. beruht auf dem Prinzip des SOXHLETschen App., indem die Milch $1^1/_2$ Std. auf 65°, dann bei 58° gehalten wird; die Temperaturregulierung geschieht automatisch. Der Geschmack der Kobrakmilch war derselbe, wie der von roher Milch. Das Laktalbumin war in unveränderter Form darin enthalten; die Kobrakmilch gab wie rohe Milch die Rk. mit Guajak und H_2O_2, ebenso die Blaufärbung mit p-Phenylendiamin und H_2O_2. Daraus geht hervor, dafs in der Kobrakmilch eine chem. Veränderung nicht vor sich gegangen ist. Während die Soxhletmilch mit Lab nicht gerinnt, tritt bei Kobrakmilch die Gerinnung auf; bei letzterer erfolgte nach Zusatz von 0,05% Milchsäure bei 22° innerhalb 5 Min. eine Abscheidung von Kaseïnflocken wie bei roher Milch, bei Soxhletmilch erst bei 0,1% S. und 60° in der gleichen Zeit. — Nach den Verss. des Vfs. eignet sich das Laktoserum nicht zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch. — Durch die Pasteurisierung nach KOBRAK werden nicht nur die vegetativen Formen der saprophytischen Keime, in erster Linie die Milchsäurebakterien, sondern auch die Keime von Cholera, Typhus, Diphtherie, Staphyloc. pyog. aureus vernichtet.

B. *Untersuchung über die durch Bacterium lactis acidi hervorgerufene Milchsäurebildung.* Es handelt sich um einen Milchsäurebildner, der aus spontan geronnener Milch isoliert war u. dessen morphologisches u. kulturelles Verhalten beschrieben wird. (Schlufs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 501—14. 4/7. Hyg. Inst. Greifswald.) PROSKAUER.

C. Beger, *Formaldehyd zur Konservierung der Milch für analytische Zwecke.* Vf. empfiehlt die Konservierung durch Formaldehyd als am zweckmäfsigsten. Bei Anwendung von 5—10 Tropfen Formol-MERCK auf 200—300 ccm Milch und täglicher vorsichtiger Durchmischung der gut verschlossenen Flasche hält sich die Milch monatelang überraschend frisch. Im Gegensatz zu GERBER und WIESKE (Milch-Ztg. **31**. 83; C. **1902**. I. 676) hat Vf. bei den von ihm verwendeten Mengen Formaldehyd eine Beeinträchtigung der Ergebnisse der GERBER'schen Fettbest. mit Formaldehyd konservierter gegenüber unkonservierter Milch nicht beobachtet. (Chem.-Ztg. **27**. 704—5. 15/7. Hohenheim. Vers.-Stat.) WOY.

Julius Szilágyi, *Beiträge zur Zusammensetzung der Ungarweine und ihrer Asche.* Vf. teilt ein grofses Material eigener Analysen ungarischer Weine mit, und zwar I. von 30 Weifs-Sandweinen des Jahres 1901; II. 25 Sandsorten Weifsweinen der Jahrgänge 1898—1902; III. 25 Dessert-Weifsweinen 1898—1900; IV. 16 Szamoroder Weinen 1888—1890; V. 15 Tokayer Ausbruch. Bei jeder Gruppe wurden die

Aschen von 100 ccm jeder Weinsorte vereinigt und einer vollständigen Aschenanalyse unterzogen.

	Alkohol Vol.-%	Alkohol Gew.-%	Extrakt	Säure	Asche	Glycerin	Glycerin auf 100 Tle. A.	Zucker- und säurefreier Extraktrest	P_2O_5
I. Minimum . .	6,55	5,20	1,718	0,637	0,146	0,355	6,33	0,989	
Maximum . .	12,30	9,76	2,396	1,087	0,310	0,723	9,09	1,427	
Durchschnitt.	9,23	7,32	2,053	0,803	0,181	0,532	7,28	1,150	
II. Minimum . .	8,40	6,66	1,650	0,547	0,156	0,485	6,24	1,048	
Maximum . .	13,70	10,87	2,986	0,937	0,314	0,825	9,46	2,224	
Durchschnitt.	10,54	8,40	2,189	0,685	0,199	0,639	7,66	1,409	
III. Minimum . .	8,90	7,07	1,860	0,562	0,170	0,465	6,23	1,180	
Maximum . .	15,10	12,00	2,980	1,050	0,334	0,950	9,42	2,279	
Durchschnitt.	10,68	8,49	2,378	0,763	0,215	0,661	7,78	1,480	
IV. Minimum . .	13,70	10,87	2,552	0,525	0,186	0,985	8,93	1,413	0,036
Maximum . .	17,60	13,96	3,658	0,712	0,262	1,462	13,08	2,796	0,076
Durchschnitt.	15,96	12,64	2,838	0,606	0,208	1,282	10,21	2,223	0,047
							Zuckerfreier Extrakt		
V. Minimum . .	12,00	9,51	7,112	0,562	0,200	0,736	7,00	2,282	0,041
Maximum . .	17,50	13,88	23,040	0,862	0,328	1,182	12,01	5,231	0,084
Durchschnitt.	14,62	11,57	15,083	0,686	0,239	0,980	8,30	3,687	0,063

Die Aschen der gruppenweise zusammengefafsten Weine hatten folgende Zus.:

	I.	II.	III.	IV.	V.
In 100 ccm Weingeist Asche . .	0,181 g	0,199 g	0,215 g	0,204 g	0,239 g
Wasserlösliche Asche	71,05%	67,33%	67,90%	66,49%	69,71%
K_2O	30,22	28,24	22,44	32,21	25,20
Na_2O	4,64	3,12	4,23	2,16	6,42
CaO	12,27	7,54	9,35	4,23	5,02
MgO	7,02	6,23	8,70	5,05	6,51
Fe_2O_3	2,48	1,31	1,25	0,77	0,82
Al_2O_3	13,10	9,20	15,86	11,73	10,58
SiO_2	3,53	4,62	1,90	2,55	2,00
P_2O_5	10,16	12,47	12,56	22,50	26,06
SO_3	7,02	14,22	11,40	11,54	10,15
Cl	2,82	1,81	3,02	1,78	2,14
CO_2	6,58	11,22	8,80	5,10	4,65
Dem Chlor äquivalente Menge O .	0,63	0,41	0,68	0,40	0,48

Die Unters. geschah nach den deutschen Vorschriften. Die P_2O_5 der Süfsweine wurde nach dem LASZLOschen Verf. (Chem.-Ztg. **18**. 1771; C. **95**. I. 234) bestimmt durch direkte Fällung mit Ammoniummolybdat im Wein selbst. Dieses Verf. gibt mit dem FRESENIUSschen Verf. genaue Übereinstimmung. Der Jahrgang 1902 zeitigte abnorme Weine, welche mit ihrem säurefreien Extraktrest unter 1 g bleiben. (Chem.-Ztg. **27**. 681—85. 8/7. [4/6.*] Budapest. Vortrag, gehalten in der VIII. Sektion des V. internat. Kongresses f. angew. Chemie.) WOY.

Armand Gautier u. **G. Halphen**, *Eigenschaften gegorener Flüssigkeiten. Unterscheidung der mit Alkohol versetzten Moste (Mistellen) von den Likörweinen und künstlichen Weinen.* Die Arbeit unterscheidet sich nur ihrem Titel nach von der Seite 213 referierten. (Fortsetzung folgt.) (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 49—56. 15/7.) PROSKAUER.

H. W. Wiley, *Die zulässige Zuckermenge in importierten Ananaskonserven.* Auf Grund einer als Anlage beigegebenen Arbeit von MUNSON und TOLMAN (Ztschr. d. Americ. Chem. Soc. **25**. No. 3), in der Analysen von frischen Ananasfrüchten, von unter Aufsicht ohne Zuckerzusatz eingemachten Ananaskonserven und von Handelskonserven mitgeteilt werden, hält Vf. es für möglich, zuverlässige Schlüsse auf den zulässigen Zuckergehalt importierter Konserven zu ziehen, und empfiehlt für eine ganze Schiffsladung einen durchschnittlichen Maximalgehalt von 13%, für die einzelne Büchse einen solchen von 14% anzunehmen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 640—49. 9/7. Vortr. für die internat. Komm. f. einheitliche Methoden d. Zuckerunters. am 4/6.) MACH.

Emil Abderhalden, *Zusammensetzung des Kochsalzsurrogates der Eingeborenen von Angoniland (Brittisch Zentralafrika).* Vf. hat zwei Proben eines Salzes untersucht, das die Eingeborenen von Angoniland ihrer Nahrung zuzusetzen pflegen; dasselbe wird durch Verbrennen von Ziegenmist und Holzasche gewonnen. Es enthält ca. 22% KCl und nur ca. ½% NaCl. Dies Resultat scheint mit den von BUNGE entwickelten Theorien über die Bedeutung des Kochsalzes im Widerspruch zu stehen, da sich die Eingeborenen vorwiegend von vegetabilischer Kost nähren. BUNGE selbst hält die Wahl eines kalireichen Zusatzes für eine Verirrung des Instinktes. (PFLÜGERS Arch. **97**. 103—4. 16/6.) BURIAN.

Jablin Gonnet, *Eine Verfälschung des Kaffees.* Gebrannte Kaffeebohnen waren mit einem Gemisch von Zucker und einem hämatitartigen Eisenerze beschwert. Beim Kochen der ganzen Bohnen mit W. fiel das Erz zu Boden. (Ann. Chim. anal. appl. **8**. 259—60. 15/7.) WOY.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Anesthol* ist eine von W. MEYER für Inhalationsnarkosen benutzte Mischung aus 43,25 Vol. Chlf., 56,75 Vol. Ä. und 20,5 Äthylchlorid. — *Empyroform* ist ein Formaldehyd-Teerpräparat, ein braunes, nicht hygroskopisches Pulver, unl. in W., ll. in Ätzalkalien, Aceton und Chlf., welches hervorragende juckstillende und austrocknende Eigenschaften besitzen soll. — *Vaporin* ist ein von STAEDLER, Bern, empfohlenes Keuchhustenmittel, eine Mischung aus 180 Tln. Naphtalin, 20 Tln. Kampfer und je 3 Tln. Ol. eucalypti glob. und pini piceae, das mit W. verdampft und auf diese Weise eingeatmet wird. — *Cerolin* nennen ROOS und HINSBERG die Fettsubstanz der Hefe, welche die therapeutische, besonders die abführende Wirkung derselben bedingen soll. Zur Darst. des Cerolins wird die Hefe mit A. erschöpft, der alkoh. Auszug eingedampft, der Rückstand in Natronlauge gel., die Lsg. mit Ä. behandelt, die wss. alkal. Fl. mit $CaCl_2$ ausgefällt und der Nd. an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 3% der trocknen Hefe. — *Lanesin*, ein Mittel gegen Insektenstiche, besteht im wesentlichen aus Lanolin und essigsaurer Thonerde. (Pharm.-Ztg. **48**. 544. 8/7. 563. 15/7. 574. 18/7.) DÜSTERBEHN.

Conrad Stich, *Über Reindarstellung und Entfärbung des Viscins.* Nach v. ZUMBUSCH (Wien. klin. Wchschr. **1903**. Nr. 19) soll die Entfärbung der grünen Viscin-Bzn.-Lsg. durch die bleichende Kraft der Sonne vor sich gehen, wenn die verschlossene Flasche tagsüber im hellsten Sonnenlicht gestanden hat. Den Beobachtungen des Vfs. zufolge tritt die Entfärbung der Lsg. nicht durch Bleichung, sondern infolge langsamen Absetzens des im Bzn. suspendierten Chlorophylls ein. (Pharm. Ztg. **48**. 525. 1/7. Leipzig.) DÜSTERBEHN.

Richard Witte, *Zincum oxydatum pur. Ph. IV.* Vf. hat in einigen Proben reinen Zinkoxyds HNO_3 nachweisen können und fordert deshalb, daſs die nächste Ausgabe des Arzneibuchs auch eine Vorschrift zur Prüfung auf diese Verunreinigung enthalte. (Apoth.-Ztg. **18**. 450. 1/7. Berlin. Analyt. Lab. d. chem. Fabr. J. D. RIEDEL.) DÜSTERBEHN.

Willy Wobbe, *Über die Prüfung von Äther und Narkosenäther.* Vf. hat die Prüfungsvorschriften der neueren Landespharmakopöen und die Angaben der Litteratur auf ihren Wert und ihre Verwendbarkeit hin nachgeprüft. Er verlangt auf Grund der gewonnenen Resultate, daſs reiner Narkoseäther folgenden Anforderungen genüge: 1. Die D^{15}. soll 0,718—0,720 betragen. — 2. Der Kp. soll nicht unterhalb 34° und nicht oberhalb 35° liegen. — 3. Der Ä. muſs gegen NESSLERs Reagens völlig indifferent sein. — 4. Werden 20 ccm Ä. mit 5 ccm alkal. Silbernitratlsg. (s. u.) im Glasstöpselglas zusammengeschüttelt, so darf keinerlei Rk. eintreten. (An Stelle der wenig empfindlichen Kaliumhydroxydrk.). — 5. Werden 20 ccm Ä. mit 5 ccm einer frisch bereiteten Kaliumferricyanid-Ferrichloridlsg. (s. u.) geschüttelt, so darf sich die wss. Fl. im Dunkeln weder grün, noch blau färben. (An Stelle der KJ-Rk.). — 6. Werden 20 ccm Ä. mit 5 ccm einer Kaliumjodid-Phenolphtaleïnlsg. (s. u.) geschüttelt, so darf letztere nicht gerötet werden. (Für die KJ-Rk.). — 7. 20 ccm Ä. dürfen nach dem freiwilligen Verdunsten im Glasschälchen weder Geruch, noch Rückstand hinterlassen. — 8. Wird dieselbe Menge Ä. unter Zusatz von 5 ccm W. freiwillig verdunstet, so darf der Rückstand Lackmuspapier weder röten, noch bleichen. — 9. Der Dampf des reinen Ä. muſs gegen Lackmuspapier alkal. reagieren.

Die oben erwähnte alkal. Silbernitratlsg. wird durch Auflösen von 8 g $AgNO_3$ in 20 g W. und Versetzen der Lsg. mit 30 g Ammoniak (D. 0,923) und 10 g 30%ig. Natronlauge erhalten. Bei Ggw. von Aldehyd entsteht eine schwarze Abscheidung; Empfindlichkeitsgrenze: 0,0005%. Zur Herst. der Kaliumferricyanid-Ferrichloridlsg. verdünnt man zwei Tropfen offizineller, säurefreier $FeCl_3$-Lsg. (D. 1,280—1,282) auf etwa 90 ccm, versetzt die Fl. so lange tropfenweise mit einer frisch bereiteten Kaliumferricyanidlsg., bis sie eine weingelbe Farbe angenommen hat, und füllt auf 100 ccm auf. Dieses Reagens ruft in Ggw. von H_2O_2 (Empfindlichkeitsgrenze: 0,00001 Vol.-%) B. von Berlinerblau (grüne bis blaue Färbung, bezw. blauen Nd.) hervor; es muſs stets frisch bereitet werden. Auf Äthersuperoxyd reagiert die Lsg. nicht, ebenso wenig auf A. und Aldehyd in Mengen bis zu 1%. Die KJ-Phenolphtaleïnlsg. ist ein Gemisch aus gleichen Teilen 50%ig. KJ- und 1%ig. Phenolphtaleïnlsg. Sie reagiert gleichfalls auf H_2O_2, wobei das nach der Gleichung: $H_2O_2 + 2KJ = J_2 + 2KOH$ frei werdende KOH das Phenolphtaleïn rötet. Empfindlichkeitsgrenze: 0,00125 Vol.-%.

Der Nachweis von W. im Ä. — alkoholfreier Ä. nimmt höchstens 1,6% Ä. auf — kann am besten durch metallisches Na oder durch Kobaltpapier geführt werden. A. wird am schärfsten durch die Jodoform- oder Rosanilinacetatprobe oder aber durch die LASSAR-COHNsche Methode (Oxydation des durch W. ausgeschüttelten A. zu Aldehyd und Nachweis des letzteren durch NESSLERs Reagens) nachgewiesen. Das schärfste Reagens auf Vinylalkohol und Aldehyd ist das NESSLERsche Reagens, welches Vf. als Reagens *κατ' ἐξοχήν* für die Ätherprüfung bezeichnet. Empfindlichkeitsgrenze: 0,0005%. Kaum weniger scharf ist die oben erwähnte alkal. Silbernitratlsg. Im übrigen hebt Vf. ausdrücklich hervor, daſs die Herst. eines gegen NESSLERs Reagens völlig indifferenten Narkoseäthers heutzutage keinen Schwierigkeiten mehr begegnet. Als Reagens auf H_2O_2 allein dient die Kaliumferricyanid-Ferrichloridlsg., als Reagens für H_2O_2 und Äthersuperoxyd die KJ-Phenolphtaleïnlsg., womit eine Möglichkeit zur Unterscheidung von H_2O_2 und

Äthersuperoxyd gegeben ist. Vf. bestätigt die Angabe von THOMS und GÜNTHER, wonach der reine Ä. auf Lackmus, Curcuma und Cochenille, nicht aber auf Phenolphtaleïn alkal. reagiert.

Nach den Erfahrungen des Vfs. ist sorgfältig dargestellter Narkoseäther im Gegensatz zu einigen Literaturangaben lange haltbar und braucht auch nicht unbedingt in kleinen Flaschen aufbewahrt zu werden. (Apoth.-Ztg. **18**. 458—59. 4/7. 465—67. 8/7. 487—90. 15/7. Bern.) DÜSTERBEHN.

N. Schoorl, *Die Untersuchung von Phenol.* Da die von den verschiedenen Pharmakopöen an Phenol gestellten Anforderungen erheblich voneinander abweichen, so hat Vf. eine gröfsere Anzahl von Phenolpräparaten auf die in Frage stehenden Eigenschaften hin untersucht und schlägt für die internationale Pharmakopöe folgende Vorschriften vor: Phenolum liquefactum wird bereitet durch Mischen von 100 Tln. Phenol mit 17 Tln. W.; es ist eine klare, farblose oder fast farblose Fl. vom D^{15}. 1,063—1,064, die beim Abkühlen auf 7° klar bleibt. 11 ccm dieser Fl. (enthaltend 10 g Phenol) dürfen durch Vermischen mit 2 ccm W. bei 15° nicht bleibend getrübt werden, wohl aber durch weiteren Zusatz von 2 Tropfen W.; diese trübe Mischung mufs nach Zufügung von 115—120 ccm (genau 117,5 ccm) W. eine klare Lsg. geben. — Für reines *Phenol* wurden die folgenden Eigenschaften ermittelt: F. 43°, Kp_{770}. 183°; 8,2 Tle. lösen sich bei 15° in 100 Tln. W., u. 100 Tle. Phenol lösen bei 15° 37,4 Tle. W. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 570—76. 11/7. Amsterdam. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Richard Witte, *Zur Löslichkeit der ätherischen Öle in verdünntem Weingeist.* Der verd. A. des D. A. B. enthält 68—69 Vol.-% A., D^{15}. 0,896—0,892. Da bei äth. Ölen 1% A. mehr oder weniger auf die Löslichkeit grofsen Einfluſs hat, so kann die Forderung des D. A. B., daſs ein äth. Öl in verd. A. l. sei, zu falschen Schlufsfolgerungen führen. An die Stelle des Ausdrucks „verd. A." sollte besser „70%ig. A." treten. (Apoth.-Ztg. **18**. 451. 1/7. Berlin. Analyt. Lab. d. chem. Fabr. J. D. RIEDEL.) DÜSTERBEHN.

W. Chattaway und **C. G. Moor**, *Über den Aschengehalt von Rohdrogen und ihrer Mischungen.* Vff. geben eine umfangreiche Zusammenstellung der von ihnen selbst und anderen Autoren für Rohdrogen gefundenen Aschengehalte. (The Analyst **28**. 202—12. Juli. [1/4.*].) WOY.

E. Lèger, *Über die Untersuchung einfacher Drogen* (vgl. S. 308). *Kola, Tee, Kaffee.* Zur Best. der Kolaalkaloide bediente sich Vf. des von ihm abgeänderten WARINschen Verf. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 373; C. **1902**. I. 1253). Der Wassergehalt wird an Kolapulver, das durch ein Sieb Nr. 27 hindurchgeht, bei 100° best.; er beträgt ca. 12%. 15 g dieses getrockneten Pulvers mischt man mit 10 g gebrannter MgO und 15 ccm W. und versetzt das in einem 500 ccm fassenden Kolben befindliche Gemenge nach 2 Std. mit 150 ccm Chlf., worauf der Kolben mit Inhalt gewogen wird; es wird 1 Std. am Rückfluſskühler gekocht, das Gewicht nach dem Erkalten durch Zusatz von Chlf. hergestellt, und dann werden durch ein Faltenfilter 100 ccm der Fl. abfiltriert; nach dem Abdestillieren des Chlf. wird der Rückstand getrocknet mit 5 ccm HCl und 10 ccm W. aufgenommen und die Lsg. von den Fett- und Harzbestandteilen abfiltriert. 10 ccm dieses Filtrates werden in einem Scheidetrichter mit der Marke 10 ccm oder in einem ADAMSchen Laktobutyrometer mit 20 ccm Chlf. und überschüssigem NH_3 ausgeschüttelt; man wiederholt die Operation, wäscht die Chlf.-Lösung durch Schütteln mit W., verdampft das Chlf. im gewogenen Gefäſse, trocknet bei 100° und wägt. Die erhaltene Gewichtsmenge soll mit 1,2 multipliziert werden, statt mit dem Faktor 10, um die Menge der

Alkaloide zu gewinnen. Kola soll daran mindestens 0,25% enthalten. — Mit Guarana verfährt man ebenso; es ist reicher an Kaffeïn (Vf. fand 4,19% in der trockenen Droge; der Wassergehalt betrug 10,77%). — Tee wird im ersten Abschnitt der Unterss. wie Kola behandelt. Der Chlf.-Rückstand wird aber mit PAe. (20 ccm) und 25 ccm einer Mischung von 10 ccm HCl und 40 ccm dest. W. geschüttelt; aus dem Rückstand von der PAe.-Lösung zieht man das Kaffeïn durch NH_3 und Chlf. aus. Im schwarzen Tee fand Vf. 2,24% Kaffeïn (auf Trockensubst. berechnet) und 7,8% W.; grüner Tee: 2,78% Kaffeïn in 100 g Trockensubst. und 8,2% W. — Kaffee. Auch hier sind die ersten Behandlungen wie bei der Kolanuſs. Der Chlf.-Rückstand wird mit dest. W. auf 60—65° im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Ein bestimmter Teil der wss. Lsg. wird dann mit Chlf. wiederholt ausgeschüttelt. Getrockneter Kaffee enthielt 1,23% Kaffeïn, das feuchte Kaffeepulver 4%. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 57—61. 15/7.) PROSKAUER.

G. Frerichs, *Zur Wertbestimmung der Ipecacuanhawurzel.* Nach Ansicht des Vfs. würde die Aufnahme der von WEIS (S. 137) ausgearbeiteten, vereinfachten Wertbestimmungsmethode in eine Pharmakopöe einen Rückschritt bedeuten. Bei der von WEIS vorgeschlagenen Behandlung des Drogenpulvers mit Ä. zwecks Entfernung der neutralen, ätherl. Bestandteile wird nämlich ein Zehntel des Ä. (6 g) und demnach auch der zehnte Teil der ätherl. Bestandteile vom Pulver zurückgehalten und später als Alkaloid mitgewogen. Unverfälschtes Ipecacuanhapulver enthält zwar nur geringe Mengen (0,5—0,6%) neutraler, ätherl. Bestandteile, doch ist es eine Kleinigkeit, die gepulverte Droge mit solchen Stoffen, z. B. Kolophonium, zu verfälschen und somit nach dem WEISschen Verf. einen höheren Alkaloidgehalt vorzutäuschen. (Apoth.-Ztg. **18**. 475—76. 11/7. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) DÜSTERBEHN.

Herbert E. Burgess, *Reiner und käuflicher Zibet.* Zibet besteht zur Hauptsache aus einer kaum flüchtigen Fettsäure von vaselineartiger Konsistenz. Von den nachfolgenden Analysen sind I. und II. Zibetproben aus einem zoologischen Garten, welche aber längere Zeit gelegen hatten, III. eine von zuverlässiger Seite als völlig rein erhaltene Probe, IV. ist eine gewöhnliche Handelsprobe, V. eine selbst entnommene Probe. Bei der Wasserdampfdest. gaben I. u. II. kein Destillat, bei III. und IV. gingen wenige Tropfen über. W. wurde durch etwa 24-stünd. Trocknen auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Die Asche enthält CO_2, Al, K, Mg, Cl, SO_3 und eine erhebliche Menge SiO_2.

	H_2O	Asche	Aceton-extrakt	Verseifungs-zahl	Chloroform-extrakt	Verseifungs-zahl
I.	6,3%	2,7%	—	—	75,8%	43,1
II.	4,5 „	3,0 „	69,6%	61	75,4 „	45,0
III.	27,0 „	3,5 „	43,6 „	114	47,2 „	113,0
IV.	12,0 „	1,1 „	79,6 „	112	83,0 „	114,0
V.	15,9 „	3,3 „	60,0 „	33		

Handelszibet wird mit Butter, Schmalz, weicher Seife, neuerdings namentlich mit Vaseline verfälscht. Letzteren Beisatz ermittelt Vf. nach PARRY. 5 g Zibet werden mit 50 ccm k. Aceton ausgeschüttelt, abgesaugt, mit 50 ccm Aceton nachgewaschen, der Filterrückstand mit 50 ccm PAe. behandelt, filtriert und mit PAe. ausgewaschen, bis ein rückstandloses Filtrat erhalten wurde. Bei dieser Arbeitsweise gab reiner Zibet 0,25—0,40% in PAe. l. Teile, während in Handelsproben bis 10% Vaseline nachgewiesen werden konnten. (The Analyst **28**. 101—4. April 1903. [3/12.* 1902.].) WOY.

Analytische Chemie.

H. Matthes und **B. Wagner**, *Quantitative Bestimmungen wässriger Lösungen mit dem Zeiſsschen Eintauchrefraktometer.* (Arch. der Pharm. **241**. 241—58. 11/7. — C. **1903**. I. 55.) DÜSTERBEHN.

de Saporta, *Neue gasometrische Methode mit Rücksicht auf die Titration des käuflichen Weinsteins.* Das Verf. beruht darauf, daſs das Kaliumbitartrat in Ggw. von Borsäure aus Natriumdicarbonat eine seiner Acidität entsprechende Menge CO_2 entwickelt. Man bereitet eine Mischung von 25 g des zu untersuchenden Weinsteins mit ca. 5 g Borsäure, fügt $^1/_2$ l W. zu, kocht 5 Min., läſst erkalten und ergänzt die Fl. auf 1 l. 20 ccm dieser gleichmäſsigen Mischung prüft man acidimetrisch. Vor jeder Best. macht man einen Vers. mit 20 ccm einer Lsg. 10%iger Weinsäure, welche alkalimetrisch gleichwertig 500 mg Weinstein sind. Dabei bedient man sich des App. von BERNARD oder eines anderen Calcimeters, z. B. des von TRUBERT. Bezeichnet man die bei letzterem Vers. entwickelte Gasmenge mit N, diejenige mit der zu untersuchenden Subst. ermittelte mit N^1, so gibt bei Verwendung des Calcimeters von TRUBERT die Formel $\frac{N^1\,100}{N}$ die gesuchte Zahl an. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 61—63. 15/7.) PROSKAUER.

de Saporta, *Kaliumbestimmung auf gasvolumetrischem Wege.* Wenn man ein neutrales Kaliumsalz in einer gesättigten Lsg. von Weinstein l. und einen Überschuſs von Natriumbitartrat, das selbst in gesättigter Lsg. von Weinstein verteilt ist, hinzusetzt, so fällt das gesamte Kalium nach einigen Stunden als Kaliumbitartrat aus. Den Nd. wäscht man mit der gesättigten Weinsteinlsg. aus, läſst ihn gut abtropfen, versetzt ihn mit dest. W. und Borsäure, kocht auf und verwendet 20 ccm der Lsg., um die auf Zusatz von Bicarbonaten entwickelte CO_2 zu bestimmen (s. vorstehendes Referat). Vf. gibt die Einzelheiten des Verf. und die Berechnung der Resultate näher an. (J. Pharm. Chim. [6.] **18**. 63—66. 15/7.) PROSKAUER.

Ach. Grégoire, *Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs.* Vf. hat die bekannte MÜLLERsche Methode zur Best. des in W. gel. O in der Weise modifiziert, daſs die Analyse statt mit dem komplizierten MÜLLERschen App. auch mit den gebräuchlichen Laboratoriumshilfsmitteln ausgeführt werden kann; bezüglich der Einzelheiten des durch mehrere Figuren erläuterten Verf. sei auf das Original verwiesen. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17**. 120—25. März 1903. [22/12.* 1902.].) HENLE.

L. L. de Koninck, *Einige Beobachtungen über die Analyse der nitrathaltigen Wässer und über die Bestimmung der Nitrate nach dem Verfahren von Schulze-Schloesing.* 1. Um in einem W. das Si u. die verschiedenen Metalle zu bestimmen, verdampft man 500—1000 ccm nach Zusatz von etwas HCl, oder, wenn man gleichzeitig den festen Rückstand bestimmen will, so verdampft man zunächst das W. als solches, wägt den Rückstand, nimmt ihn mit HCl auf und dampft von neuem zur Trockene. Bei Benutzung von Pt-Schalen verwendet man zur Best. der Metalle zweckmäſsig H_2SO_4 statt HCl; auſserdem muſs man die Tara der Pt-Schale jedesmal wieder kontrollieren. — 2. Wenn man ein mit Carbonat vermischtes Nitrat mittels des SCHULZE-SCHLOESINGschen Verf. bestimmen will, so fängt man das durch $FeCl_2$ und HCl entwickelte Gas auf in einem App., der eine Lsg. von KOH enthält; das zurückbleibende Stickoxyd gieſst man in eine Eprouvette um u. miſst über einer mit W. gefüllten Wanne; bequemer ist es, das Carbonat zuerst zu zer-

stören und dann das W. direkt zu analysieren. — 3. Die Ggw. von Bromiden in dem zu untersuchenden W. hat auf das Ergebnis der Analyse nach dem SCHULZE-SCHLOESINGschen Verf. keinen Einfluſs. — 4. Für alle vergleichsweise ausgeführten gasometrischen Ablesungen sei bemerkt, daſs es nicht erforderlich ist, das Gasvolumen bei Atmosphärendruck abzulesen; für die Ablesung erheblich bequemer ist es, die Eprouvette derartig in die Höhe zu heben, daſs das Niveau des W. im Innern den Rand der Wanne etwas übersteigt. Für den Vergleich der Volume genügt es, die Eprouvetten so gegeneinander zu halten, daſs das Niveau auf beiden Seiten dasselbe ist. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17**. 117—20. März.) HENLE.

Richard Witte, *Borax als Urmaſs in der Sättigungsanalyse.* Vf. empfiehlt die von E. SCHMIDT angegebene Einstellung der HCl durch Borax. Man zerreibt reinen, umkristallisierten, in lufttrocknem Zustande befindlichen Borax, preſst ihn zwischen Fliefspapier und löst 38,2 g zu 1000 ccm auf. 50 ccm verbrauchen in Ggw. einiger Tropfen Dimethylaminoazobenzollsg. genau 10 ccm n. HCl: $(Na_2B_4O_7 + 10H_2O) + 2HCl = 2NaCl + 4H_3BO_3 + 5H_2O$. (Apoth.-Ztg. **18**. 450—51. 1/7. Berlin. Analyt. Lab. d. chem. Fabr. J. D. RIEDEL.) DÜSTERBEHN.

A. Goldberg und **K. Naumann**, *Paranitrophenol als Indikator.* SPIEGEL hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 26. 40; C. **1900**. II. 993.) behauptet, p-Nitrophenol sei gegen CO_2 unempfindlich. Das ist richtig, sobald man verhältnismäſsig viel Indikatorlsg. verwendet. Bei Anwendung geringer Mengen zeigt sich jedoch entschieden eine CO_2-Empfindlichkeit dieses Indikators. Bei SO_2 tritt mit ihm Gelbfärbung bei erreichter B. von $NaHSO_3$ ein, jedoch mit nur unscharfem Übergange. Essigsäure läſst sich mit ihm schlecht, Ameisensäure aber gut titrieren. Vf. gibt dem Methylorange den Vorzug. *p-Nitrophenolcarbonsäure*, d. i. Nitrosalicylsäure, F. 226—228°, läſst sich ähnlich wie p-Nitrophenol als Indikator verwenden. (Z. f. angew. Ch. **16**. 644—47. 7/7. Chemnitz. Techn. Staatslehranstalten.) WOY.

F. Raschig, *Über eine neue Methode, Schwefelsäure zu bestimmen.* Vf. hat die Fällungsmethode der H_2SO_4 durch Benzidinchlorhydrat nach WOLF MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1587; C. **1902**. I. 1306) als bequem und genügend genau befunden. Um sie auch in der Kälte anwenden zu können, verwendet Vf. eine zwölfmal schwächere Benzidinlsg. 18,5 g käufliche Benzidinbase werden mit 200 ccm $^1/_{10}$-n. HCl und 1 Liter W. bis zur Lsg. erwärmt, filtriert und auf 10 Liter verd. Auf 0,1 g H_2SO_4 nimmt man 150 ccm dieser Lsg. und mischt k. unter Umrühren, wobei nach 5 Minuten alle H_2SO_4 abgeschieden ist. Um nicht von neutralen Lsgg. ausgehen zu müssen, schlämmt Vf. den mit W. ausgewaschenen Nd. in W. auf und titriert bei 50°, bei welcher Temperatur Phenolphtaleïn als Indikator die Endrk. sehr scharf ist. In Kupfer- und Eisenvitriol läſst sich die H_2SO_4 nach dieser Methode scharf bestimmen. Eisen in Oxydform stört dagegen die Fällung sehr stark. Auch Lsgg. von SO_2, welche mit Jod unter Anwendung von Stärke oxydiert worden sind, sind nach dieser Methode nicht bestimmbar. (Z. f. angew. Ch. **16**. 617—19. 30/6. Ludwigshafen a. Rh.) WOY.

Wolf Johannes Müller, *Über die Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat.* Vf. hat die Fällung der H_2SO_4 mit Benzidinchlorhydrat in der Zwischenzeit weiter bearbeitet und verbessert, worüber demnächst besonders berichtet werden soll. Die direkte Titration des Nd., wie sie RASCHIG (s. vorst. Referat) benutzt, ist, vom Vf. anfänglich auch ins Auge gefaſst worden, aber infolge der verhältnismäſsig groſsen Löslichkeit des Nd. (0,1—0,2% bei 25°) aufgegeben worden. Neuere Verss. bestätigten die Abhängigkeit der Resultate von der Menge des verwendeten

Waschw. Deshalb gibt Vf. der Titration des Filtrats den Vorzug. (Z. f. angew. Ch. **16**. 653—55. 7/7. Mülhausen i. E. Chemieschule.) WOY.

Fr. Kutscher und **H. Steudel**, *Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Mitgeteilt von H. Steudel.* Die Vff. zeigen an einer Reihe von Beispielen, daſs die N-Best. bei KJELDAHL aus unbekannten Gründen bei Kreatin, Kreatinin, Histidin und, wie schon HENDERSON fand, beim Lysin versagt; über die Form des N-Verlustes konnte nichts sicheres eruiert werden. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 12—21. 4/7. [20/5.] Marburg. Physiol. Inst.) NEUBERG.

O. Kellner, *Vergleichende Stickstoffbestimmungen nach der Methode des Verbandes und der Gunning-Atterbergschen Modifikation der Kjeldahlschen Methode der Stickstoffbestimmungen.* Vf. berichtet über eine von 7 deutschen Versuchsstationen vorgenommene vergleichende Prüfung der genannten Methoden, nach der die Abweichungen in den Ergebnissen bei 95% der Unterss. unter 0,1% N blieben. Das GUNNING-ATTERBERGsche Verf., das im groſsen Durchschnitt um ein geringes höhere Resultate liefert, ist danach als ebenso zuverlässig anzusehen, als die bisher übliche Methode. Die Vorschrift für die Modifikation lautet: Man erhitzt 1—2 g Substanz mit 20 ccm N-freier konz. H_2SO_4 und ca. 1 g Hg bis zu der nach etwa 15 Minuten erreichten Auflösung, gibt 15—18 g K_2SO_4 zu und kocht weiter. Nach Eintritt der Entfärbung erhitzt man noch 15 Minuten und verdünnt nach 10 Minuten langem Stehen mit W. Bei erfahrungsgemäss nicht schäumenden Substanzen kann man das K_2SO_4 auch zu Anfang zugeben. (Landw. Ver.-Stat. **57**. 297—304.) MACH.

Debourdeaux, *Über die volumetrische Bestimmung des Salpeterstickstoffs.* Das Verf. beruht auf der Oxydation der Oxalsäure durch die HNO_3 u. die Ermittlung der Menge der zerstörten Oxalsäure durch $KMnO_4$. Im Verlauf der Arbeit hat Vf. folgendes festgestellt. Oxalsäure wird durch 20%ig. sd. H_2SO_4 nicht zers. HNO_3 reagiert in dieser Verdünnung kaum auf Oxalsäure, dagegen verläuft die Rk. rasch und regelmäſsig, wenn Mangansulfat zugesetzt wird. In einer Lsg., die über 20% (Vol.-%) H_2SO_4 enthält, wird die Oxalsäure in Ggw. von Mn im Sinne der Gleichung:

$$3C_2H_4O_2 \cdot 2H_2O + 2KNO_3 + H_2SO_4 = 10H_2O + K_2SO_4 + 6CO_2 + 2NO$$

oxydiert, während bei einem geringeren H_2SO_4-Gehalt die Oxydation in folgendem Sinne:

$$4C_2H_4O_2 \cdot 2H_2O + 2KNO_3 + H_2SO_4 = 13H_2O + K_2SO_4 + 8CO_2 + N_2O$$

verläuft. Der günstigste $MnSO_4$- u. H_2SO_4-Gehalt ist: 4—6 g $MnSO_4$ u. 11—14 ccm H_2SO_4 pro 100 ccm Gesamtvolumen. Die Rk. vollzieht sich bei 94°; die Temperatur darf nur langsam erreicht werden. Man erhitzt auf freiem Feuer mit Rückfluſskühler, wenn ein gröſseres Volumen (150—200 ccm), dagegen im Wasserbade ohne Rückfluſskühler, wenn ein geringes Volumen (50 ccm) vorhanden ist. — Das Verf. ist auch anwendbar, wenn Substanzen vorhanden sind, die $KMnO_4$ reduzieren. Man fällt in diesem Fall die nicht zers. Oxalsäure als Ca-Salz aus u. bestimmt letzteres in üblicher Weise. — In Ggw. von Vanadinsulfat verläuft die Rk. unter B. von NO nur dann theoretisch, wenn gewisse Grenzen im H_2SO_4- und Vanadinsulfatgehalt eingehalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1668—69. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

Alfred Schittenhelm, *Zur Methodik der Ammoniakbestimmung.* Während die KRÜGER-REICHsche Methode im Urin recht genaue NH_3-Best. gestattet, versagt sie für die Fäces, da hier eine Zers. N-haltigen Materials statt hat. Letztere ist durch das angewandte Ätzkali bedingt und kann durch Benutzung von Soda vermieden werden. Das Verf. gestaltet sich dann folgendermaſsen. 25—50 ccm des auf seinen NH_3-Gehalt zu untersuchenden Objekts — bei fester Konsistenz nach vorauf-

gegangenem Verreiben mit HCl von 0,5% — werden im Destillationskolben mit 10 g NaCl und mit Na_2CO_3 bis zur Alkaleszenz versetzt, wozu etwa 1 g Soda erforderlich ist. Der Kolben wird nun ins Wasserbad gesetzt und mit der als Vorlage dienenden, 10—30 ccm 10 n.-HCl enthaltenden Peligotröhre verbunden. Der freie Schenkel der letzteren wird mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, und zu dem auf 43—44° erhitzten Kolbeninhalt mittels Quetschhahn von 10 zu 10 Minuten 15—20 ccm A. zugegeben. Die Best., die in 30—40 Minuten beendet ist, gibt ebenso genaue Resultate wie die bisherigen Methoden. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 73—80. 4/7. [9/6.] Breslau. Mediz. Klinik d. Univ.) NEUBERG.

Arthur Fischer, *Quantitative Analyse durch Elektrolyse: Zur elektrolytischen Bestimmung des Antimons und Trennung desselben von Zinn.* Veranlaßt durch die HOLLARDsche Arbeit (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 262; C. **1903**. I. 1094) über die Verwendung des *Cyankaliums* bei der elektrolytischen Best. des Antimons, teilt der Vf. folgendes mit: Bei der Elektrolyse von Antimonsulfosalzen in Na_2S nach CLASSEN erhält man, besonders wenn es sich um die Trennung vom Zinn handelt, zu niedrige Werte, weil die Polysulfide auf das ausgeschiedene Metall lösend wirken. Man muß deshalb dem Elektrolyten gewisse Salze hinzufügen, welche die Polysulfide zers. Besonders geeignet ist hierfür das KCN, welches nach der Gleichung:

$$Na_2S_4 + 3\,KCN = Na_2S + 3\,KCNS$$

reagiert. Elektrolysiert man ein Alkalisulfid bei Ggw. von KCN, so bleibt der Elektrolyt in der Kälte wie auch in der Wärme farblos, und die H-Entw. nimmt nicht ab, da das KCNS, im Gegensatz zu den Polysulfiden, der kathodischen Reduktion nicht unterliegt. Bei 70—80° ist die erforderliche KCN-Menge nahezu gleich der durch die Stromstärke bedingten. Das KCN hat nur den Nachteil, daß es mit zunehmender Temperatur und Stromstärke die Platinelektroden angreift, und zwar mattierte stärker als polierte. Die Lsg. des Pt ist von einer periodischen Schwankung der Stromstärke und Klemmenspannung begleitet. Das gel. Pt schlägt sich jedoch auf der Kathode nicht nieder, und zwar wahrscheinlich deshalb, weil komplexes K-Platincyanür entsteht, aus dessen Lsg. das Pt wegen der geringen Dissociation des Salzes nicht gefällt wird. — Während die elektrolytische Abscheidung des Sb ohne KCN-Zusatz bei gewöhnlicher Temperatur 14—16 Stdn. dauert, verringert sich diese Zeit auf 5—6 Stdn., wenn man, bei 1,7—1,8 Volt Klemmenspannung, mit 0,45—0,8 Amp. elektrolysiert und so viel 30%ige KCN-Lsg. zutropfen läßt, daß die Fl. farblos bleibt. — Aus Lsgg. in Na_2S(+ KCN) wird das Sb schneller als aus NaSH-Lsgg. ausgefällt, weil deren Leitfähigkeit geringer ist. — Unter Verwendung von KCN muß die CLASSENsche *Trennung des Zinns vom Antimon* vorsichtiger als sonst ausgeführt werden, da hier die Reduktion an der Kathode infolge der fehlenden Depolarisation durch Polysulfide viel energischer vor sich geht und leicht etwas Zinn mitgefällt wird. Man läßt die Temperatur am besten nicht über 30° und die Klemmenspannung nicht über 1,1 Volt hinausgehen; die Elektrolyse ist dann nach ca. 7 Stdn. beendet. — Beim Arbeiten in der Wärme muß das Antimon in dreiwertigem Zustande vorliegen, auch ist ein Zusatz von reinem NaOH erforderlich. Verwendet man an Stelle von Na_2S NaSH, so ist auch bei sehr kleinen Stromstärken das gefällte Sb zinnhaltig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2348—56. 11/7. [21/6.] Aachen. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Richard Witte, *Zur Prüfung von Calcium carbonicum praecip. auf Magnesium.* Gelegentlich einer Mitteilung über die Herst. von Liquor aluminii acetici (Apoth.-Ztg. **17**. 227) hatte P. HAMBERGER vorgeschlagen, das Calciumcarbonat auf die Ggw. von Mg-Verbb. wie folgt zu prüfen: „Wird 1 g $CaCO_3$ mit 10 ccm NH_4Cl-

Lsg. u. 1 ccm NH_3 unter wiederholtem Umschütteln 5 Minuten lang in Berührung gelassen und dann filtriert, so darf das Filtrat auf Zusatz von 8 Tropfen Natriumphosphatlsg. nur opalisierend getrübt werden. Diese Prüfungsvorschrift gründet sich auf die Tatsache, daſs $MgCO_3$ von Salmiaklsg. unter B. l. Doppelsalze gelöst wird, während $CaCO_3$ unter den gleichen Bedingungen nur in Spuren l. ist. Wie Vf. nachzuweisen vermochte, ist aber ein bei verschiedener Temperatur gefälltes $CaCO_3$ in der NH_4Cl-Lsg. auch verschieden l. Nur das in der Siedehitze gefällte $CaCO_3$ (Aragonitform) hält die Probe aus, während ein in der Kälte (20°) gefälltes $CaCO_3$ (Kalkspatform) eine Trübung und nach kurzer Zeit einen flockigen Nd., ein bei 50° gefälltes $CaCO_3$ starke Opaleszenz hervorruft. Noch stärker fällt die Mg-Salze vortäuschende Rk. aus, wenn das $CaCO_3$ Spuren von $CaCl_2$ u. $CaSO_4$ enthält. (Apoth.-Ztg. **18**. 449—50. 1/7. Berlin. Analyt. Lab. d. chem. Fabrik J. D. Riedel.)

Düsterbehn.

H. Baubigny, *Untersuchung der Art und Weise der Oxydation der Mangansalze durch die Persulfate in saurer Lösung.* (Vgl. S. 148.) Um zu erfahren, weshalb die Menge Mn, welche nach der Einw. des Persulfats gelöst bleibt, mit der Acidität der Fl. zunimmt, hat Vf. die Einw. des $KMnO_4$ auf eine saure $MnSO_4$-Lsg. studiert. Wie Vf. fand, hängt die Rk. ab: 1. von der Acidität der Lsg., — 2. von der Konzentration des Oxydulsalzes sowohl wie des $KMnO_4$ u. — 3. von der Temperatur. So bildet sich z. B. in 2 l einer Lsg., die 100 ccm konz. H_2SO_4 u. 0,500 g $MnSO_4$ enthält, auf Zusatz von 0,040 g $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 48 Stdn. kein Nd. Es entsteht dagegen ein solcher nach kurzer Zeit, wenn man erhitzt oder in der Kälte die $KMnO_4$-Menge auf 0,150 g steigert. In allen Fällen, gleichviel ob ein Nd. erscheint oder nicht, tritt eine Oxydation des Oxydulsalzes zum Oxydsalz ein. Erscheint ein Nd., so besteht er stets aus MnO_2. In der Hitze sind die Erscheinungen dieselben, nur verlaufen sie hier rascher aufeinander, auch ist die Zers. des Sesquioxydsalzes hier eine weitgehendere, weil die Beständigkeit des Salzes in W. bei gleichbleibender Acidität mit steigender Temperatur abnimmt.

Das Persulfat verwandelt also in saurer h. Lsg. das Manganosalz zunächst in das Sesquioxydsalz, und zwar entweder direkt oder durch sekundäre Einw. der primär entstehenden $HMnO_4$ auf das überschüssige Manganosalz. Sodann zersetzt sich das Sesquioxydsalz unter Abscheidung von MnO_2. In Ggw. einer genügenden Menge Persulfat ist die Umwandlung des Manganosalzes eine vollständige. Je saurer die Fl. ist, um so gröſser ist die Menge Mangansesquioxydsalz, welche nach beendigter Rk. in Lsg. bleibt, denn die Beständigkeit des Mangansesquioxydsalzes in W. wächst mit steigender Acidität der Fl. — Eine Färbung des Filtrats vom MnO_2-Nd. durch gel. gebliebenes Sesquioxydsalz ist erst dann zu bemerken, wenn die Acidität über 3% (Vol.-%) H_2SO_4 steigt. — 1 g $KMnO_4$ löst sich bei 16° in 18,06 g W.; die Lsg., D^{16}. 1,0362, enthält pro ccm 0,0542 g Salz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1662—64. [29/6.*].)

Düsterbehn.

M. Dittrich, *Über eine neue Methode zur Trennung von Mangan und Eisen.* Der Vf. ging von der Beobachtung Jannaschs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3204) aus, daſs in alkal. *Cyankalium*-Lsgg. von Zn, Co, Ni und Mn durch W. nur das Mn-Cyanür hydrolytisch gespalten und dann mittels H_2O_2 in unl. Superoxydhydrat übergeführt wird. — Für eine Trennung des Mn vom Fe sind jedoch einige Abänderungen nötig, weil das Fe in der Oxydulform vorliegen und während der ganzen Operation in dieser erhalten werden muſs. — Ein Gemisch von $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ und $Fe(NH_4)(SO_4)_2 + 12H_2O$ wurde in einer Platinschale in wenig W. aufgenommen, die Fl. mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 angesäuert, mit Na-Sulfit oder SO_2 völlig reduziert und warm mit einer Lsg. von 4 g KCN + 1 g

Na-Sulfit in wenig W. versetzt. Durch kurzes Erwärmen wird alles Ferrosalz in Ferrocyankalium verwandelt; ist der im ersten Augenblick etwas dunklere Mn-Nd. hell geworden, so fügt man eine wss. Lsg. von 1—2 g NaOH hinzu, wodurch die Mn-Verbb. vollständig in $Mn(OH)_2$ umgewandelt werden, welches sich alsbald durch Oxydation dunkler färbt. Der schlecht zu filtrierende Nd. wird durch Oxydation mit 20—30 ccm 3%ig. H_2O_2 in schwarzbraunes Mn-Superoxydhydrat übergeführt; letzteres l. man auf dem Filter in verd. w. H_2SO_4 + HNO_3 + etwas H_2O_2 und fällt die so gewonnene Lsg. von Manganosalz mit NH_3 bei Ggw. von H_2O_2. Das durch Verglühen des Nd. erhaltene Mn_3O_4 liefs dann mit K-Rhodanid nur noch Spuren von Eisen erkennen. — Das Filtrat vom $MnO_2 \cdot xH_2O$ wird in einer Pt-Schale eingeengt u. event. von einigen Flocken Mn-Superoxydhydrat abfiltriert; nach der Zerstörung des Ferrocyankaliums mit NH_4-Persulfat in schwach saurer Lsg. (DITTRICH, HASSEL, S. 220), werden 15 ccm konz. HCl hinzugefügt und das Eisen mit NH_3 gefällt. Das geglühte Fe_2O_3 ist manganfrei, enthält aber manchmal etwas Kieselsäure, welche man durch Lösen des Oxyds in HCl nachweisen u. dann wie üblich bestimmen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2330—33. 11/7. [2/7.] Heidelberg. Lab. d. Prof. DITTRICH.) STELZNER.

H. Siemssen, *Eine Reaktion auf Cocain.* Eine konz., h., wss. Lsg. von Natriummolybdat ruft in wss. Cocainsalzlsgg. einen weifsen, bei 50—60facher Vergröfserung hellgrün erscheinenden Nd. hervor. Das durch 5 Minuten langes Erhitzen von 0,1 g Cocainsalz mit 1 ccm konz. H_2SO_4 auf 100° erhaltene und mit 2 ccm W. verd. Reaktionsprod. gibt weder mit der Molybdatlsg., noch mit FROEHDEs Reagens einen Nd., dagegen entsteht ein solcher von braunroter Farbe, wenn der Molybdatlsg. eine Spur Kaliumferrocyanid zugesetzt wird. Andere Alkaloide zeigen diese Rkk. nicht. (Pharm. Ztg. **48**. 534. 4/7.) DÜSTERBEHN.

Utz, *Über die Halphensche Reaktion in gefärbter Butter.* Nach LAUTERWALD (Milch-Ztg. **31**. 771; C. **1903**. I. 252) wird Butterfarbe mit Sesamöl hergestellt. Ebenso gut kann Baumwollsamenöl hierzu verwendet werden. Vf. hat geprüft, ob alsdann gefärbte Butter die HALPHENsche Rk. geben könnte. Selbst bei Verwendung des doppelten Quantums Farbe, wie sonst üblich, war die Rk. nicht zu erhalten. Bei Zusatz der dreifachen Menge Butterfarbe erhält man zwar die Rk., jedoch schmeckt die Butter alsdann schon so unangenehm ölig, dafs sie zum Verkauf nicht mehr geeignet ist. (Chem.-Ztg. **27**. 675. 4/7. Würzburg. Hyg. chem. Unters.-Station.) WOY.

P. Soltsien, *Sesamölreaktion mittels Zinnchlorürs.* Um eine zu lange, störend wirkende Emulgierung des Fettes mit der Zinnchlorürlsg. zu verhindern, löst Vf. das Öl oder Fett in etwa dem doppelten Vol. Bzn., gibt die Zinnchlorürlsg. hinzu, schüttelt kräftig durch, bis alles gleichmäfsig gemischt ist (aber nicht länger) und stellt das Röhrchen sodann in W. von etwa 40°. Nach erfolgter Trennung der Schichten taucht er das Glas in bis etwa 80° h. W., und zwar so, dafs nur die Zinnlsg. erwärmt und ein Sieden des Bzn. noch vermieden wird, bis eine weitere Zunahme der roten Farbe der Zinnlsg. nicht mehr zu bemerken ist. (Pharm. Ztg. **48**. 524—25. 1/7. Görlitz.) DÜSTERBEHN.

Domenico Ganassini, *Beitrag zur Methode von Solera und neue Methoden zum Nachweis der Thiocyansäure.* Zum Nachweis dieser nach POLLACCI besonders auch im menschlichen Organismus so verbreiteten S. hat SOLERA eine Methode angegeben, die darauf beruht, dafs Rhodankalium aus HJO_3 Jod in Freiheit setzt. Diese Rk. verläuft nun nach Vf. entsprechend dem Schema:

$$5KCNS + 7HJO_3 = 5KHSO_4 + 5CNJ + J_2 + H_2O,$$

d. h. unter B. von *Jodcyan*. Letzteres kann nach diesem Verf. in gröfseren Mengen gewonnen werden, indem man zu einer überschüssigen konz. Lsg. von HJO_3 Rhodankalium fügt, rasch filtriert, das Filtrat kocht u. die Dämpfe durch Watte hindurch in einem Kolben auffängt. Zum Nachweis selbst verdampft man die Rhodansäure, bezw. ihre Alkalisalze enthaltende Lsg. nach dem Neutralisieren mit KOH auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne und gieſst 1—2 Tropfen dieser Lsg. in etwa 10 Tropfen der konz. wss. Lsg. von HJO_3. — Zur Erkennung von Sulfocyanverbb. eignen sich ferner noch folgende Rkk.: a) Man fügt zu geringen Mengen von festem Rhodankalium einen Tropfen A., enthaltend eine Spur Kobaltnitrat (Blaufärbung). — b) Zu geringen Mengen des am besten festen Rhodankaliums gibt man eine Spur Ammoniummolybdat, säuert mit HCl an u. setzt H_2S-Dämpfen aus (Violettfärbung). — c) Man bringt zu dem Rhodansalz, fest oder gel., eine Spur PbO_2 und darauf einen Tropfen Essigsäure. Dabei entsteht, wobei jedoch noch Nebenrkk. auftreten, entsprechend der Gleichung:

$$3PbO_2 + KCNS + 5CH_3COOH = PbSO_4 + CH_3COOK + 2Pb(CH_3COO)_2 + HCN + 2H_2O$$

Bleisulfat unter Entw. von HCN (Nachweis als Berlinerblau). — d) Einem weiteren Nachweis, ebenfalls auf die Erkennung der die Rhodansäure bildenden Elemente gegründet, liegen die Rkk. zu Grunde:

$$KCNS + KOH + H_2O = CO(OK)SK + NH_3,$$
$$CO(OH)SH = H_2S + CO_2.$$

Statt zuerst mit Alkali und dann mit SS. zu erhitzen, kann man auch umgekehrt, gemäfs den Gleichungen:

$$HCNS + H_2O + HCl = NH_4Cl + COS,$$
$$COS + H_2O = H_2S + CO_2$$

verfahren. — e) Zu geringen Mengen des festen Rhodansalzes fügt man 1—2 Tropfen einer filtrierten Lsg. von Mennige mit einer wss. 15%igen Lsg. von Weinsäure. Man verdampft vorsichtig zur Trockne und läfst auf den noch w. weifsen Rückstand einen Tropfen einer wss. konz. KOH-Lsg. fallen, worauf sofort Schwarzfärbung durch PbS eintritt. — Schliefslich läfst sich, besonders Rhodankalium, noch mikrochemisch durch die charakteristische Kristallform seiner molekularen *Doppelverbindung* mit Cyanquecksilber erkennen. (Boll. Chim. Farm. **42**. 417—23. Juli. Pavia. Chem.-pharm. Univ.-Lab.) ROTH.

P. Welmans, *Kakao und Schokolade*. Die „Vereinbarungen" gründen ihre Berechnung bei Kakao und dessen Präparaten auf die Annahme, dafs geschälte und geröstete Kakaobohnen ca. 50% Fett enthalten. Sowohl an Fabrikmassen, wie durch vollständige Extraktion von Bohnen hat Vf. jedoch gefunden, dafs der Fettgehalt 54—56,6% beträgt, so dafs als Durchschnittsfettgehalt 55% sehr viel richtiger ist als die Annahme von nur 50%. An einigen aus der Fabrikpraxis entnommenen Beispielen zeigt Vf., wie bei Annahme eines durchschnittlichen Fettgehaltes von 55% die Analyse mit den tatsächlichen Verhältnissen sehr viel besser übereinstimmt. Besonders wichtig wird der Unterschied aber angesichts der Forderung der Vereinbarungen, dafs Zucker und Fett in guter Schokolade nicht mehr als 85% betragen sollen, wobei also ein Mindestgehalt von 30% fettfreie Bohnenmasse angenommen wird. Tatsächlich würde eine Schokolade aus 30% M., 60% Zucker und 5% Fett als Summe von Zucker und Fett 86,5% ergeben, die Ware unter der alten Annahme also nicht mehr das Prädikat gut erhalten können. Selbstverständlich hängen Wert und Geschmack der Schokolade auch noch sehr davon ab, wie innerhalb der 85% sich Zucker und Fett prozentisch verteilen.

Ferner geben die Vereinbarungen an, daſs Kakaomasse 2—5% Asche enthält, und Schokolade mindestens 1% enthalten solle. Vf. möchte die Grenzzahlen auf 3—4,5% eingeschränkt haben, andernfalls ist die weitere Bestimmung, der Aschengehalt dürfe bei Schokolade nicht über 2,5% hinausgehen, unberechtigt. Bei Kakao, der mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossen ist, soll die Zunahme 2% des entölten Pulvers nicht übersteigen. Bei der Umrechnung der Aschenbestandteile präparierter Puderkakaos hat man daher zunächst 2% abzuziehen und den Rest auf Kakaomasse oder fettfreie Kakaomasse zurückzuführen. Zu berücksichtigen ist, daſs die Asche der Kakaobohnen selbst wesentliche Mengen Alkalicarbonat enthält, nach Vfs. Unterss. geschälter und gerösteter Bohnen 0,323—0,872%, als Pottasche berechnet, auf Puderkakao mit 33⅓% Fett berechnet 0,478—1,292%, bei 4,845 bis 5,865% Asche, diese auf denselben Fettgehalt umgerechnet. Der in W. unl. Teil der Asche übersteigt bei nicht präparierten Kakaos den in W. l. Anteil. Findet man bei Unters. das umgekehrte Verhältnis, so ist der Kakao entweder mit Pottasche resp. Alkalien präpariert, oder es hat ein Zusatz löslicher Neutralsalze stattgefunden. Sand in Kakao oder Schokolade ist entweder die Folge einer Beimischung gröſserer Schalenmengen oder einer Fahrlässigkeit bei Behandlung der Mühlsteine. Die Anleitung in den Vereinbarungen, aus zuckerreichen Kakaowaren den Zucker durch Auswaschen mit W. zu beseitigen, ist ganz unzweckmäſsig, da der Zucker die Extraktion der Fette eher befördert als stört.

Bezüglich der Theobrominbestimmung nach Dekker verweist Vf. auf seine Publikationen Pharm. Ztg. **47**. 858; C. **1902**. II. 1395. Die Arbeitsweise von Drawe (S. 151) ist eine wesentliche Verbesserung der Filsingerschen Methode. Zur Beseitigung unvermahlener Kakaoteilchen zerreibt Vf. den Schlämmrückstand schlieſslich in einem Mörser und schlämmt nochmals ab. Die mikroskopische Besichtigung des Rückstandes ist unerläſslich. (Z. öffent. Ch. **9**. 206—15. 30/6. [21/6.] Cöln.) Woy.

C. Lehmann, *Über eine neue Fettbestimmungsmethode.* (Vorläufige Mitteilung.) Um eine ausgiebige Macerierung und das intensive Zusammenkommen des Extraktionsmittels mit der zu entfettenden Subst. zu ermöglichen, verwendet Vf. kleine Kugelmühlen (einfache Flaschen mit Porzellankugeln von 12—15 mm Durchm. zu ¾ bis ⅘ gefüllt), in welchen die Subst. mit Ä oder PAe. behandelt wird. Nähere Mitteilungen über den App. und die damit ausgeführten Verss. wird Völtz in Pflügers Arch. demnächst beschreiben. Mit diesem App. lassen sich Massenanalysen ausführen; das Verf. bringt viel weniger Fremdkörper in das Extrakt, als beim Aufschlieſsen der Substanzen mit chem. Mitteln oder durch Verdauung. Vf. nennt das Verf. die „*Kugelmühlmethode*“ (Pflügers Arch. **97**. 419—20. Berlin.) Proskauer.

Warren Rufus Smith und **Frank Bertram Wade**, *Analytische Konstanten und Zusammensetzung des Myrtlewachses.* Nach den von Lewkowitsch („Chemische Analysen von Ölen, Fetten und Wachsarten“) angegebenen Methoden haben Vff. die analytischen Konstanten des *Myrtlewachses* (Myricawachses) bestimmt. Es wurde Material verwendet, das mittels PAe. aus den Früchten von Myrica cerifera extrahiert worden war. Folgende Zahlen wurden gefunden: $D^{22}_{15,5}$. 0,9806; $D^{99}_{15,5}$. 0,878; F. (nach der Methode von Allen) 48°; E. 45°; Verseifungszahl 217; Jodzahl (Hübl) 3,9; Reichert-Meissl-Zahl 0,5; Säurezahl 30,7; Brechungsindex (80°) 1,4363.

Die Zahlen zeigen die Abwesenheit von Ölsäure und flüchtigen SS. und stehen im Einklang mit der Angabe verschiedener Autoren, daſs Myrtlewachs hauptsächlich aus Palmitin, etwas Glycerid einer niedrigeren S. und einer kleinen Menge freier S. bestehe. Nach viermaliger Kristallisation aus PAe. wurde reines Palmitin (F. 62,5°, Verseifungszahl 209,4, Brechungsindex bei 80° 1,4380) erhalten.

Wie bei den meisten Fetten ändern sich die Konstanten beim Stehen. F. war nach viermonatlichem Stehen um 4,5° gestiegen. Eine ca. vier Jahre alte Probe hatte F. 57°. Die Annahme, daſs die höheren Zahlen durch die Ggw. von Stearinsäure veranlaſst sein könnten, wurden durch die Verss. nicht bestätigt. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 629—32. Juni. [März.] Chicago. Ill. Lewis' Inst.) Alexander.

E. Chuard, *Schnellbestimmung der freien schwefligen Säure im Wein.* In der Schweiz darf ein Wein nicht mehr als 20 mg freie SO_2 im Liter enthalten. Für die am Weinhandel beteiligten Personen ist daher eine einfache Schnellmethode wünschenswert, um einen Wein auf diesen Höchstgehalt prüfen zu können. Vf. verwendet eine Spezialpipette mit 3 Marken „15-, 20-, 25 mg," ferner eine $^1/_{50}$-n Jodlsg., verd. H_2SO_4 und Stärkelsg. Man entnimmt mit der Spezialpipette Wein bis zur Marke: „20 mg," entleert die Pipette in ein Glas, gibt Stärkelsg. und 10 ccm verd. H_2SO_4 zu, dann möglichst schnell genau 3 ccm Jodlsg. und mischt. Wird die Fl. blau, so sind weniger als 20 mg freie SO_2 vorhanden. Durch Verwendung von Wein, der bis zu den Marken „25" und „15" abpipettiert wird, kann man auf gleiche Weise ermitteln, ob der Wein unter oder über 25, resp. 15 mg freie SO_2 im Liter enthält. (Ann. Chim anal. appl. **8**. 257—59. 15/7. Lausanne.) Woy.

L. Sostegni und **O. Prandi**, *Milchsäure im Wein.* Nach der Methode von Kunz (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **4**. 673; C. **1901**. II. 601), die von ihnen bezüglich des Extraktionsapp. etwas modifiziert worden, bestimmten Vff. in 20 verschiedenen Proben gesunder italienischer Weiſs- und Rotweine den Gehalt an *Milchsäure* und fanden Zahlen zwischen 0,1349 bis 1,7822‰. (Staz. sperim. agrar. ital. **36**. 410—16. [April.] Alba. Chem. Lab. der R. Scuola di Viticoltura e di Enologia „Umberto I.".) Roth.

Albahary, *Neue Bestimmungsmethode der Oxalsäure im Harn, in den Nahrungsmitteln etc.* Durch das nachstehend beschriebene Verf. werden nur die im Harn präformiert enthaltene Oxalsäure und Oxalate bestimmt. Mit kleinen Abänderungen kann die Methode auch zur Best. der Oxalsäure in Nahrungsmitteln etc. benutzt werden. — Den Harn von 24 Stunden dampft man zusammen mit 50 ccm 10%ig. Sodalsg. auf dem Wasserbade auf $^1/_3$ seines Volumens ein, setzt dann 20 ccm einer Lsg., die auf 100 Teile 10 Teile $MgCl_2$ und 20 Teile NH_4Cl enthält und mit S. gewaschene Tierkohle zu und filtriert nach etwa einer Stunde, wenn die Fl. auf etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens kons. ist, diese ohne abzukühlen, an der Saugpumpe. Nachdem man das Filtrat mit NH_3 stark alkal. gemacht hat, läſst man es 12 Stunden stehen, filtriert dann von neuem und versetzt das Filtrat mit einem geringen Überschuſs von $CaCl_2$ und mit Essigsäure bis zur schwach sauren Rk. Nach 12stündigem Stehen an einem w. Orte hat sich sämtliche Oxalsäure als Ca-Salz abgeschieden, die dann auf übliche Weise bestimmt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1681—82. [29/6.*].) Düsterbehn.

Wm. Ovid Moor, *Zusatz zu der Abhandlung: „Über den wahren Harnstoffgehalt des menschlichen normalen Harns, und eine Methode, denselben zu bestimmen"* (vgl. Z. Biolog. **44**. 151; C. **1903**. I. 479). Ist die bei der Methode der Harnstoffbest., die Vf. angegeben hat, anzuwendende Lsg. von KOH in Amylalkohol zu stark gelb gefärbt, so muſs dieselbe mit Tierkohle geschüttelt werden. (Z. Biolog. **44**. 614. 16/7.) Burian.

Technische Chemie.

P. Rohland, *Über die Frage nach der Konstitution des Portlandcementes.* JORDIS und KANTER (S. 159) haben eine Stelle aus Vfs. Antrittsvorlesung nicht in dem Sinne citiert, wie sie aufgefaßt werden sollte. Die vom Vf. gemeinten Rkk. zwischen Stoffen in der festen Formart beziehen sich gar nicht auf die Hydratationsphase des Portlandcementes, sondern auf die sich daran anschließende Erhärtungsperiode. Unter Hinweis auf seine Arbeiten faßt Vf. das Ergebnis derselben nochmals kurz zusammen. (Z. f. angew. Ch. **16**. 622—23. 30/6.) WOY.

Hans Stockmeier, *Chemische Metallbearbeitung und verwandte Zweige.* (Vgl. Chem.-Ztg. **26**. 523.) Bericht über Fortschritte im Jahre 1902, meist an der Hand diesbezüglicher Patente. (Chem.-Ztg. **27**. 697—98. 11/7.) WOY.

H. Mastbaum, *Über portugiesisches Bienenwachs.* Nach einer die letzten 12 Jahre umfassenden Statistik der portugiesischen Einfuhr, Ausfuhr und Durchfuhr von Wachs und einem Überblick über die portugiesische Imkerei teilt Vf. eigene Analysen von 17 Proben portugiesischer Bienenwachse mit. Diese ergaben D_4^{100} 0,8126 bis 0,8191, Mittel 0,8152, F. 64,0 bis 65,5, Mittel 64,5° E. nach SHUHOFF, 61,9 bis 63,4°, Mittel 62,8°, Säurezahl 16,71 bis 20.53, Mittel 18,35, Verseifungszahl 88,54 bis 95,91, Mittel 91,28, Ätherzahl 70,49 bis 77,78, Mittel 72,85, Verhältniszahl 3,61 bis 4,30, Mittel 3,96, Jodzahl 6,7 bis 14,0, Mittel 10,1, Buchnerzahl 1,1 bis 3,7, Mittel 2,05. Beim Erstarren des Wachses zeigt sich ein nur geringes Ansteigen der Temperatur, gewöhnlich um 0,3 bis 0,5°, während sich Japanwachs durch eine etwa 3° betragende Erhöhung auszeichnet. Die niedrigen Säure- und Verseifungszahlen bei normaler Verhältniszahl haben einige Male Wachspartien in den Verdacht einer Verfälschung mit Ceresin gebracht. Die sehr gute Methode von WEINWURM (Chem.-Ztg. **21**. 519; C. **97**. II. 392) hat den Verdacht als unberechtigt erwiesen. Eine strenge analytische Kontrolle hat die Verhältnisse des Wachsmarktes in Portugal sehr gebessert. (Z. f. angew. Ch. **16**. 647—52. 7/7. Lissabon.) WOY.

G. von Georgievics, *Zur Kenntnis der Färbungen von Säurefarbstoffen und Salzfarben. (Ein Beitrag zur Theorie des Färbeprozesses.)* Die quantitative Best. der Verteilung eines Farbstoffes zwischen Flotte und Faser kann zur Entscheidung der Frage dienen, ob die Aufnahme der verschiedenen Farbstoffe von seiten der verschiedenen Fasern in der gleichen gesetzmäßigen Weise verläuft, d. h. ob wir berechtigt sind, das Färben auf verschiedenen Fasern und mit verschiedenen Farbstoffen als einen Vorgang derselben Art zu betrachten. Die bisherigen Unterss. hatten dazu geführt, für die Verteilung des Farbstoffes zwischen Flotte und Faser die Formel $\frac{\sqrt[x]{\text{C-Flotte}}}{\text{C-Faser}} = \text{konstant}$ aufzustellen, wobei der Wurzelexponent $= x$, in einigen Fällen $= 1$, in anderen größer als 1 ist. Bei einer und derselben Färbung hängt seine Größe von der Temperatur, bei welcher man färbt, und natürlich auch von den Zusätzen zum Farbbade ab. Der Vf. hat nun seine Unterss. auf die Färbungen von Patentblau N, Cyanin B u. Pikrinsäure auf Schafwolle, sowie auf die Färbungen von Benzopurpurin, Benzoazurin, Benzobraun G, Geranin G und Mikadogelb auf Baumwolle ausgedehnt. Es ergab sich, daß der Verteilungssatz auch in diesen Fällen seine Gültigkeit hat. Für die Färbungen von Patentblau N und Pikrinsäure auf Schafwolle ist der Wurzelexponent $= 1$, für jene von Cyanin B auf Schafwolle und der genannten fünf Salzfarben auf Baumwolle ist

$a = 2$. Die Gleichartigkeit des Färbeprozesses ist jetzt mit Sicherheit erwiesen für die Färbungen der Säurefarbstoffe auf animalischen Fasern und für jene der Salzfarben auf Baumwolle. Die Gleichheit dieser zwei Klassen von Färbungen spricht gegen die Annahme einer chemischen Bindung zwischen Farbstoff und Faser. Ebenfalls gegen diese Annahme spricht auch die Beobachtung des Vfs., dafs aus mit Pikrinsäure hergestellten Woll- und Seidenfärbungen durch Extraktion mit A. Pikrinsäure in freiem Zustande wiedererhalten werden kann. — Der Vf. hat mehrfach die Beobachtung gemacht, dafs beim Färben von Wolle mit Säurefarbstoffen die Flotten viel besser ausgezogen werden, wenn man die Wolle nach dem Färben in den erkaltenden Flotten liegen läfst. Die Farbstoffe werden also von der Schafwolle bei niederer Temperatur in gröfserer Menge als bei Kochhitze aufgenommen; nur erfolgt im ersteren Falle die Farbstoffaufnahme viel langsamer, vielleicht sind hier auch die Farbstoffe weniger gut fixiert. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 253 bis 257. 1/7. Bielitz.) PRAGER.

W. Schaposchnikoff und **W. Minajeff**, *Über das erhöhte Anfärben der mercerisierten Baumwolle und dessen Ursachen.* Die bekannte Eigenschaft der mercerisierten Baumwolle, Farbstoffe in erhöhtem Mafse anzuziehen, ist bisher einem systematischen Studium nicht unterzogen worden. Die Vff. haben dahin zielende Verss. unternommen, indem sie zunächst den Einfluſs der Mercerisation auf die von der Baumwolle fixierte Indigomenge bestimmten. Zur Unters. gelangte sowohl unter Spannung mercerisierte wie ohne Spannung mercerisierte Baumwolle im Vergleich mit demselben Gewebe in nicht mercerisiertem Zustande. Aus den tabellarisch zusammengestellten Versuchsresultaten ergaben sich folgende Tatsachen: 1. In allen Fällen fixiert die mercerisierte Baumwolle, ceteris paribus, mehr Indigo als die nicht mercerisierte. Sowohl absolute Mengen als auch relatives Übergewicht stehen zur Natur der Küpe in gewisser Abhängigkeit: in der Zinkküpe geht das Anfärben langsamer vor sich als in der Hydrosulfitküpe. Als durchschnittliches Verhältnis der Indigomengen auf dem mercerisierten und dem nicht mercerisierten Gewebe kann man ungefähr 130 : 100 annehmen. 2. Die absoluten Vermehrungsgröfsen von Indigo beim successiven Anfärben sind für die mercerisierte Faser die gröfseren. Die relative Differenz zwischen der mercerisierten und der nicht mercerisierten Faser wächst mit der Zahl der Einsenkungen. Die mercerisierte Faser färbt sich also nicht nur bedeutend schneller an als die nicht mercerisierte, es wird vielmehr auch der Unterschied zwischen den beiden mit jedem Eintauchen gröfser. 3. In Beziehung auf die Farbe, welche nach dem ersten Eintauchen erscheint, färbt sich die nicht mercerisierte Faser mit jedem folgenden Eintauchen dunkler als die mercerisierte an. So wachsen für die erstere Faser die Mengen von fixiertem Indigo an im Verhältnis 100 : 211 : 261 : 738, bezw. 100 : 163 : 229, während dieselben Mengen sich für die mercerisierte Faser im Verhältnis 100 : 190 : 223 : 633, Hydrosulfitküpe vorausgesetzt, und 100 : 153 : 210, Zinkküpe vorausgesetzt, vermehren. Beim ersten Eintauchen fixiert das mercerisierte Gewebe $1^1/_2$mal mehr Indigo als das nicht mercerisierte. 4. Das mercerisierte Gewebe erlangt eine klare, tiefblaue, das nicht mercerisierte eine trübe, graublaue Nuance. Dieser Unterschied macht das Vergleichen der Färbungen sehr schwierig. 5. Die Mercerisationsbedingungen (z. B. ob in gespanntem oder ungespanntem Zustande, ob ganz oder teilweise mercerisiert) üben im allgemeinen auf den Verlauf der Erscheinungen keinen Einfluſs aus. 6. Färbungen auf mercerisiertem und nicht mercerisiertem Gewebe, welche dem Auge gleich gefärbt erscheinen, enthalten Indigomengen etwa im Verhältnis 100 : 140. Die Unters. wird fortgesetzt. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 257—60. 1/7. Kiew. Polytechn. Inst.) PRAGER.

Ch. Ris, *Chargebestimmung auf Seide unter Anwendung von Flufssäure.* Der Vf. bestätigt die von MÜLLER (s. S. 74) mitgeteilten Beobachtungen über die chargeabziehende Wirkung der Flufssäure. Der Aschegehalt der von Charge befreiten Seide beträgt auch bei sehr raschem Arbeiten nicht mehr als 0,3%. Für analytische Verss. sind Blei- oder Hartgummigefäfse anzuwenden oder auch Glasbecher, die in geschmolzenes Paraffin getaucht worden sind; für gröfsere Verss. eignen sich metallfreie Holzgefäfse. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 261. 1/7. [Mai] Basel.) PRAGER.

Friedrich Rathgen, *Konservierung von Altertumsfunden aus Eisen und Bronze.* Die neuerdings zur Konservierung von Altertumsfunden aus Eisen und Bronze empfohlenen Verff. von SETLIK (Chem.-Ztg. **27**. 454; C. **1903**. I. 1446), RHOUSOPULOS (Chem. Zeitschr. **2**. 202; C. **1903**. I. 368) und KRAUSE (Ztschr. Ethnol. **34**. 427) sind im Grunde genommen nur kleine Abänderungen der von FINKENER (Prometheus **1**. 196) und KREFTING (Aarböger for nordisk Oldkyndighed og Historie Kopenhagen **92**. 51) angegebenen Verff., deren Priorität Vf. hervorheben möchte. Auch die Anwendung des Aluminiums als Reduktionsmittel ist nur eine Abart des KREFTINGschen Verf. An KRAUSEs Veröffentlichungen tadelt Vf. das Übergehen der einschlägigen Literatur. Die Bedenken KRAUSEs, dafs paraffinierte Objekte klebrig werden könnten, teilt Vf. nicht. Jedoch empfiehlt er die Tränkung reduzierter Bronzen mit Paraffin nicht mehr, hält sie aber bei oxydierten Bronzen, die nicht mehr reduziert werden können, für nicht unangebracht. (Chem.-Ztg. **27**. 703 bis 704. 15/7.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8k. Nr. 143801 vom 25/2. 1900. [25/7. 1903].

Carl Knapstein, Krefeld, *Verfahren zur Herstellung von Farbkörpern in Pulverform aus Alizarin- oder anderen Beizenfarbstoffen. Alizarin* oder andere Beizenfarbstoffe enthaltende Farbkörper in Pulverform, welche befähigt sind, alle tierischen und pflanzlichen Fasern aus nur einem Bade direkt zu färben, werden erhalten, wenn man in einer Lsg. der nach Pat. 127698 erhaltenen Verbb. (*Beizen*), welche die Oxycarbonsäuren, besonders *Wein-* und *Milchsäure*, mit den Metallen Chrom, Aluminium oder Eisen bilden, entweder bei der Darst. dieser Salze aus den einzelnen Komponenten oder nach ihrer Darst., Alizarin- oder andere Beizenfarbstoffe löst oder suspendiert und das Gemisch hierauf eintrocknet und pulverisiert. Jene Beizen sind vollkommene Kolloide, welche mit W. leimartige, in der Hitze zähe Gallerte u. nach dem Erkalten muschelig brüchige MM. bilden. Getrocknet zerfallen sie in überaus kleine, sandige Splitterchen, welche sich sehr leicht pulverisieren lassen. In den wie vorstehend erhaltenen trockenen Gemischen mit den Alizarinfarbstoffen ist die ursprüngliche Beschaffenheit der Aufschlämmung (Suspension) durch die Gallerte bis in das Pulver hinein erhalten; denn diese Färbepulver bilden, in W. gegeben, zunächst wieder eine sll. Gallerte, die das Alizarin in der ursprünglichen feinen Form in der Lsg. aufgeschlämmt enthält. Diese Lsg. bildet mit dem Träger des Beizenfarbstoffs, der Beize, ein Bad, welches sich zum *Einbadfärben* eignet.

Kl. 12b. Nr. 143938 vom 9/11. 1901. [28/7. 1903].

Pascal Marino und **Guy Marino**, Paris, *Verfahren zur Behandlung von Holz*

zwecks Herstellung sehr poröser Behälter u. Diaphragmen für Primär- u. Sekundärbatterien, elektrolytische Apparate u. dgl. Das Holz, welches bekanntlich aufser verschiedenen inkrustierenden Substanzen, wie Salzen, Harzen u. a., im wesentlichen aus Lignin und Zellulose oder deren Umwandlungsprodd. besteht, und zwar zweckmäfsig weifses, leichtes Holz, wird zunächst geeignet geformt u. sodann mit dem SCHWEITZERschen Reagens (ammoniakal. Kupferlsg.) behandelt, von welcher die Zellulose aufgelöst wird. Darauf wird das Holz behufs Zerstörung der inkrustierenden Substanz, die in schwerem und dunklem Holz in gröfseren Mengen als in leichtem, weifsem Holz enthalten ist, mit einer Lsg. eines Alkali und sodann zur Auflösung der Xylose und Paraxylose mit Salzsäure behandelt. Hierauf wird das Holz unter Zusatz von Holzkohle mit kochendem W. gewaschen. Letztere hat den Zweck, die Salzsäure und die unter der Wirkung der Wärme entweichenden Gase zu absorbieren. Schliefslich wird das Holz mit k. W. gewaschen und behufs Entfernung der Harzsubstanz mit h. A. behandelt. Unter Umständen empfiehlt es sich, die aus derartig behandeltem Holz hergestellten Gefäfse oder Diaphragmen bei Verwendung derselben in Batterien vorher noch in ein Bad von W., das mit Schwefelsäure angesäuert ist, zu setzen.

Kl. 12i. Nr. 142935 vom 8/2. 1901. [24/7. 1903].

Edgar Charles Thrupp, Walton on Thames (Engl.), *Verfahren zur Verflüssigung von Luft.* Bei dem bekannten Verf. zum Verflüssigen von Luft, bei welchem die Verflüssigung der Luft dadurch bewirkt wird, dafs man sie zunächst komprimiert, alsdann unter Druck abkühlt und schliefslich expandieren läfst, soll nun die durch die nach dem Expandieren der komprimierten Gase noch gasförmige Luft hervorgebrachte Vorkühlung der nach der Expansionsstelle geführten komprimierten Luft durch eine zusätzliche Kühlung gesteigert und dadurch die Verflüssigungswirkung des App. erhöht werden. Diese Hilfskühlung wird dadurch erreicht, dafs man an oder nahe dem k. Ende des Temperaturwechslers (Kühlers für die komprimierte Luft) eine Hilfsturbine anordnet, in welcher man komprimierte Luft expandieren läfst, die unter solchem Druck steht u. eine solche Temperatur besitzt, dafs der Auspuff eine hinreichend niedrige Temperatur erhält, und dafs man diese k. Auspuffluft mit dem gasförmigen Teil des Auspuffs der Verflüssigungsturbine in solchem Verhältnis mischt, dafs die vereinigten Volume die für die Verflüssigungsturbine bestimmte Luft auf den gewünschten Grad im Temperaturwechsler abkühlen können. Das Wesentliche ist dabei, dafs man eine Hilfskühlung mittels solcher Luft vorsieht, welche man in einer Turbine unter einem Druck, der beträchtlich unter demjenigen der zu dem Verflüssiger hingehenden Luft liegt, expandieren läfst. Durch die Anordnung der Hilfsturbine erzielt man, dafs die komprimierte Luft in die Verflüssigungsturbine bei einer Temperatur eintritt, die möglichst gleich ist der Temperatur der herzustellenden flüssigen Luft oder der Temperatur des Turbinenauspuffs.

Kl. 12o. Nr. 143724 vom 6/6. 1902. [25/7. 1903].

Pierre Coulin, Genf, *Verfahren zur Herstellung eines Pseudojononhydrats.* Eine neue Substanz, nämlich *Pseudojononhydrat*, $C_{13}H_{22}O_2$, wird erhalten, wenn man konz. SS., mit Vorzug Schwefelsäure oder Phosphorsäure, bei niedriger Temperatur in einer Menge, welche geringer ist als die zur Herst. von Jonon erforderliche Säuremenge, auf Pseudojonon einwirken läfst, am zweckmäfsigsten in der Art, dafs man die S. allmählich, am besten Tropfen für Tropfen in das stark abgekühlte Pseudojonon unter stetem Rühren einfliefsen läfst. Die B. von Hydraten des Pseudojonons wurde bereits vermutet (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 854. 864), doch hat man bis jetzt solche Prodd. noch nicht dargestellt. Das Pseudojononhydrat unterscheidet sich deutlich von Pseudojonon u. Jonon durch folgende Eigen-

schaften: Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, sirupartige, gelbe Fl. und ist beinahe geruchlos; es destilliert nicht mit Wasserdampf, wie es Jonon leicht und Pseudojonon etwas weniger leicht tut; es destilliert bei höherer Temperatur als diese beiden Körper bei 176—178° (unkorr.) unter 9 mm Druck; sein D. ist ebenfalls höher, bezw. 0,960 bei 15° (0,957 bei 20°); es ergibt mit Leichtigkeit ein Semicarbazon, welches, aus Bzl. kristallisiert, bei 144° schmilzt. — Der neue Körper soll als Ausgangsprod. für die Herst. von Riechstoffen dienen.

Kl. 12p. Nr. 143725 vom 22/6. 1902. [25/7. 1903].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Xanthin.* Nach Patent 120437 (vgl. C. **1901**. I. 1219) können die 9-Alkylthioxanthine durch Behandlung mit Nitrit und Salzsäure in die 9-Alkylxanthine übergeführt werden. Diese 9-Alkylthioxanthine besitzen ebenso wie das in den Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 485 (Fußnote) erwähnte Thiokaffeïn die Atomgruppe: $N(CH_3)\cdot C\cdot(SH):N$. Aber auch das Thioxanthin, bei welchem die zur C·SH-Gruppe benachbart stehende Imidgruppe nicht alkyliert ist, läßt sich nun durch geeignete Oxydationsmittel (und zwar durch Nitrit in saurer Lsg., durch Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lsg., durch Mangansuperoxyd in neutraler Lsg.) in das Xanthin selbst überführen. Das Schwefelatom des Thioxanthins wird hierbei je nach Wahl des Oxydationsmittels als SO_2 oder H_2SO_4 eliminiert.

Kl. 12q. Nr. 143726 vom 6/5. 1902. [29/7. 1903].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberoxychloridverbindung.* Durch Einw. von SCHÄFFERschem Salz (Natriumsalz der 2,6-Naphtolmonosulfosäure) auf *Sublimat* in Ggw. von Alkalicarbonat wird eine neue organische Quecksilberverb. (vgl. S. 403) erhalten, welche die Zus. $ClHgC_{10}H_6O\cdot SO_3Na$ besitzt. Die Verb. enthält also noch die Hälfte des Chlorgehaltes des Sublimats und unterscheidet sich dadurch völlig von den im franz. Patent 306456 beschriebenen chlorfreien Quecksilberverbb., welche durch Einw. von Quecksilberoxyd auf Salze der Phenolsulfosäuren sich bilden. Die neue Verb., welche als Ersatz des Sublimats therapeutische Verwendung finden soll, dürfte vielmehr eine ähnliche Konstitution besitzen, wie die in den Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2154, sowie in Bulletin de la Société Chimique **11**. 263 beschriebenen Derivate, von welchen sie sich aber durch ihre Löslichkeit in W. unterscheidet. Sie bildet ein farbloses, nur schwach sauer reagierendes Pulver, in h. W. sll. und auch in k. W. reichlich l. Die wss. Lsg. wird weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Natronlauge, noch durch Eiweißlsg. gefällt; das Quecksilber ist also in dem Präparat in maskierter Form enthalten.

Kl. 18a. Nr. 143506 vom 8/3. 1902. [24/7. 1903].

Gustave Gin, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Siliciumeisen unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien.* In einem dicht verschlossenen elektrischen Ofen, welcher mit einer Niederschlagskammer (Staubkammer) in Verb. steht, wird Alkali- oder Erdalkalisilikat mit metallischem Eisen oder Eisenoxyd verschmolzen, nachdem nur so viel Kohle zugesetzt ist, als zur Reduktion des Siliciums erforderlich ist. Es bildet sich dann *Siliciumeisen* neben *Alkali-* oder *Erdalkalioxyd:*

$$BaSiO_3 + Fe_2O_3 + 5C = Fe_2Si + BaO + 5CO \text{ oder}$$
$$BaSiO_3 + 2Fe + 2C = Fe_2Si + BaO + 2CO,$$

welches in Form von Schlacke oder, wenn es bei der Rk.-Temperatur flüchtig ist, als Sublimat gewonnen wird. — Das *Silikat* kann ebenfalls im elektrischen Ofen, z. B. aus einem Gemisch von zerkleinertem Quarz oder tonfreiem Sand, Barium-

sulfat und Kohle ($SiO_2 + BaSO_4 + C = BaSiO_3 + SO_2 + CO$) vorher gewonnen werden.

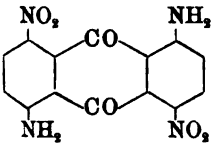
Kl. 22a. Nr. 143897 vom 8/3. 1901. [25/7. 1903].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Disazofarbstoffe für Wolle.* Wertvolle Beizenfarbstoffe für Wolle werden erhalten, wenn man Tetrazodiphenyl einerseits mit Salicylsäure andererseits mit *1,3-Naphtolsulfosäure* oder ihren in β-Stellung weitersulfierten Abkömmlingen oder den acidylamido-substituierten Derivaten dieser SS., mit Ausnahme der Acetyl-J-säure, kuppelt. Von ausschlaggebender Bedeutung ist die 3-Stellung der Sulfogruppe zum 1-Hydroxyl. Denn während die 1,4- u. 1,5-Naphtolsulfosäurefarbstoffe bei Nachbehandlung mit Chromsäure nur wenig walkechte Färbungen geben, liefert die 1,3-Naphtolsulfosäure ein zugleich durch lebhafteren Farbenton ausgezeichnetes, wesentlich walkechteres, blaustichiges Rot. Ebenso zeichnen sich die Farbstoffe der 1,3,6- und 1,3,7-Naphtoldisulfosäure vor denjenigen der 1,4,6- und 1,4,8-Naphtoldisulfosäure, abgesehen von der besseren Walkechtheit durch eine schönere Nuance aus, während sie sich von dem Farbstoff der 1,3,8-Naphtoldisulfosäure namentlich durch gröfsere Lichtechtheit vorteilhaft unterscheiden. Auch bei Verwendung derjenigen Amido-α-naphtolsulfosäuren, welche eine Sulfogruppe in 3-Stellung zur Hydroxylgruppe enthalten, u. bei denen durch Einführung eines Säurerestes in die Amidogruppe die Wirkung der letzteren aufgehoben ist, so dafs sie nicht mehr den Charakter von Amidonaphtol-, sondern denjenigen der 1,3-Naphtolsulfosäure besitzen, läfst sich die vorteilhafte Wirkung dieser Stellung der Sulfogruppe erkennen. So liefern die *benzoylierte 7-Amido-1-naphtol-3-sulfosäure* (= *2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure-γ*) und die *benzoylierte 6-Amido-1-naphtol-3-sulfosäure* (= *2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure*, J-S.) mit dem aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure entstehenden Zwischenprod. gleichfalls rote, walkbeständige Farbstoffe von einer auch im übrigen grofsen Echtheit.

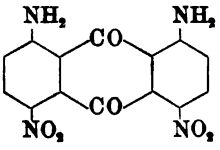
Kl. 22b. Nr. 143804 vom 19/7. 1900. [27/7. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 135561 vom 5/7. 1900, vgl. C. **1902**. II. 1232.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1,4,5,8-Tetraamidoanthrachinon.* Das p-Diamidoanthrachinon-(1,4) gemäfs Patentschrift 135561 unterscheidet sich von den bisher bekannten Diamidoanthrachinonen in charakteristischer Weise dadurch, dafs es einen erheblich blaueren Charakter hat. Die gleiche charakteristische Nuancenverschiebung zeigt nun auch das dem p-Diamidoanthrachinon analog konstituierte Di-p-Tetraamidoanthrachinon (1,4,5,8), welches Wolle in intensiv blauen Tönen anfärbt. Diese den beiden Amidoanthrachinonen gemeinsame charakteristische Eigenschaft, in erheblich blaueren Tönen zu färben, ist demnach auf die p-Stellung der Amidogruppen zurückzuführen. Die Darst. des *1,4,5,8-Tetraamidoanthrachinons* geschieht in der Weise, dafs man in dem Verf. des Hauptpatents das dort verwendete 1,4-Nitroamidoanthrachinon durch die in der Patentschrift 127780 (vgl. C. **1902**. I. 337) beschriebenen Dinitrodiamidoanthrachinone (s. nebenst. Formeln) ersetzt u. mit Reduktionsmitteln behandelt. Dafs man aus beiden Nitroverbb. ein u. dasselbe Prod. erhält, ergibt sich aus den nebenstehenden Formeln ohne weiteres. Das neue Prod. zeigt folgende Eigenschaften: Violettes Pulver, in W. äufserst wl. mit blauer Farbe; in A., Chlf. etc. löst es sich mäfsig schwer mit rein grünblauer Nuance. Die Lsg. in Eg. ist rötlich blau. Anilin



und



u. Pyridin nehmen das Prod., namentlich in der Wärme, sehr reichlich auf. Beim Abkühlen erhält man lange, spröde Nadeln von prächtigem Bronzeglanz. Konz. Schwefelsäure löst das Tetraamidoanthrachinon fast farblos, beim Einspritzen von W. wird die Lsg. rot. Beim Erhitzen mit einer Lsg. von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat erhält man eine violette Färbung mit roter Fluoreszenz. Ersetzt man die Amidogruppe durch Hydroxyl, so gelangt man zu dem charakteristischen *1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon*, womit die Konstitution der vorliegenden Base bewiesen ist. Statt der vorhin erwähnten freien Diamidodinitroverbb. kann man auch deren Acetylderivate der Reduktion unterwerfen, wobei gleichzeitig Verseifung stattfindet. Das Tetraamidoanthrachinon kann auch zur Darst. anderer Farbstoffe Verwendung finden.

Kl. 22b. Nr. 143893 vom 13/3. 1902. [28/7. 1903].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Verfahren zur Darstellung von am Methankohlenstoff methylierten Akridinfarbstoffen*. Entgegen den Literaturangaben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1740 und LIEBIGs Ann. **253**. 323) läfst sich Acetaldehyd mit Metadiaminen in ganz normaler Weise, in alkoh. oder wss. Lsg. in Ggw. von SS., zu am Methankohlenstoff methylierten Tetraamidodiphenylmethylmethanbasen kondensieren, welche bei nachfolgender Behandlung mit ammoniakabspaltenden Mitteln, mit oder ohne Anwendung von Druckgefäfsen, in der Wärme in die entsprechenden Akridinfarbstoffe übergehen, die gegenüber den entsprechenden, von Formaldehyd sich ableitenden Akridinfarbstoffen (vergl. z. B. Pat. 43 714. 52 324. 59 179 etc., Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. R. 556; **23**. R. 715; **24**. R. 933), bedeutend bessere Löslichkeit aufweisen. Am auffallendsten zeigt sich dieser Unterschied beim Vergleich der aus 1 Mol. Acetaldehyd, bezw. 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. m-Toluylendiamin dargestellten Farbstoffe. Während der vom Formaldehyd abgeleitete, als „Akridingelb" bekannte Farbstoff in k. W. kaum, in h. W. swl. ist, löst sich das entsprechende mittels Acetaldehyds dargestellte Prod. schon in k. W. leicht und sl. in h. W. Die Nuance der neuen Farbstoffe variiert von gelb bis orange, je nach der Natur des angewandten Metadiamins. Ihrer guten Wasserlöslichkeit wegen eignen sie sich besonders für die Zwecke der Lederfärberei. Die Basen aus 1 Mol. Acetaldehyd und 2 Mol. m-Toluylendiamin ist ein gelblich gefärbtes, atlasglänzendes Harz; der Akridinfarbstoff (Sulfat) daraus bildet rotbraune, feine Nädelchen. Auf Zusatz eines grofsen Überschusses von Ammoniak zu einer wss. Lsg. fallen feine, verfilzte Nädelchen aus; auch Soda scheidet in der Wärme die Farbbase in verfilzten, blafsgelben Nädelchen aus. Analoge Eigenschaften zeigt die Base aus 1 Mol. Acetaldehyd und 2 Mol. m-Amidodimethylanilin, sowie der daraus erhältliche Akridinfarbstoff.

Bibliographie.

Abenius, W., Elementär Lärobok i oorganisk Kemi. Stockholm 1903. 8. VIII u. 236 SS. Mark. 3,60.

Aschan, O., Die Konstitution des Kampfers und seiner wichtigsten Derivate. Die theoretischen Ergebnisse der Kampferforschung, monographisch dargestellt. Braunschweig 1903. gr. 8. XI und 117 SS. Mark 3,50.

Bergmann, H., Chemisch-technisches Rezeptbuch für die gesamte Metallindustrie. 2., vollständig umgearbeitete Aufl. Wien 1903. 8. 327 SS. Mark 4.

Schlufs der Redaktion: den 27. Juli 1903.

Philip, J. Ch. 413.
Pictet, A. 419. 420. 421.
Pip, W. 409.
Pollak, J. 443.
Plato, W. 413.
Prandi, O. 469.
Ramsay, Sir W. 411.
Raschig, F. 462.
Rathgen, F. 472.
Reverdin, F. 428.
Ris, Ch. 472.
Ritsema, J. C. 445.
Rohland, P. 470.
Ruff, O. 413.
Saporta, de 461.
Schaposchnikoff, W. 471.
Schittenhelm, A. 463.
Schlotterbeck, J. O. 447.
Schoorl, N. 459.
Schweitzer, G. 455.
Scobai, J. 415.
Senter, G. 453.
Sharwood, W. J. 424.
Shedden, F. 447.
Siemssen, H. 466.
Skrabal, A. 413.
Slator, A. 413.
Smith, A. E. 422.
Smith, W. R. 468.
Smythe, J. A. 443.
Soltsien, P. 466.
Sostegni, L. 469.
Speyers, C. L. 411.
Stavrolopoulos, A. 444.
Steele, B. D. 411.
Steudel, H. 463.
Stewart, W. 414.
Stich, C. 457.
Stockmeier, H. 470.
Szilágyi, J. 455.
Thrupp, E. Ch. 473.
Ulrich 409.
Uts 466.
Varley, W. M. 412.
Veley, V. H. 414.
Vigouroux, E. 414.
Vongerichten, E. 441.
Vorländer, D. 438.
Wade, F. B. 468.
Wagner, B. 461.
Walker, A. B. 429.
Walker, G. W. 412.
Watkins, H. C. 447.
Wefers-Bettink, H. 451.
Weismann, Ch. 442.
Welmans, P. 467.
Wieland, H. 421.
Wiley, H. W. 457.
Windisch, R. 451.
Witte, R. 458. 459 462. 464.
Wobbe, W. 458.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 8. August 1903.

12m. Sch. 18848. **Barytsalze**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. G. Schreiber, Gerstungen. 31/5. 1902.

12q. W. 19580. **Sulfaminsäuren**, Verfahren zur Darstellung von — (bzw. deren Salzen) aromatischer Carbonsäureester. Dr. Hugo Weil, Basel. 4/9. 1902.

12q. W. 19584. **Phenoläthersulfaminsäuren**, Verfahren zur Darstellung von — bzw. deren Salzen. Dr. Hugo Weil, Basel. 5/9. 1902.

22d. F. 16854. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung blauer —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/8. 1902.

22g. L. 18152. **Farbstifte**, Verfahren zur Herstellung von —. C. Leuchs & Co., Nürnberg. 9/5. 1903.

30g. G. 17680. **Äthylidenchlorid**, Glasflasche zur Aufbewahrung von — u. dgl. mit in dem Flaschenhals eingekitteter Kapillare. Henri Goetz, Frankfurt a. M. 2/12. 1902.

53e. B. 30695. **Säuglingsnahrung**, Verfahren zur Herstellung einer der Frauenmilch ähnlichen — aus Kuhmilch. F. Baumann, Flensburg. 2/1. 1902.

6. August 1903.

8i. W. 19788. **Faserstoffen**, Verfahren zum Bleichen von vegetabilischen —. Robert Weiss, Klingersheim, Ob.-Els. 25/10. 1902.

Klasse:

8k. O. 4030. **Reserven**, Verfahren zur Herstellung weisser und farbiger —. K. Oehler, Offenbach a. M. 8/9. 1902.

12q. F. 16940. **Oxydiarylsulfiden**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main. 14/11. 1902.

22d. A. 9656. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen —; Zus. z. Anm. A. 9385. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 22/1. 1903.

24a. D. 11426. **Bunsenbrenner**, Vorrichtung zur Vermeidung des Durchschlagens der Flamme bei —. Louis Jacques Raymond van den Driessche, Brüssel. 18/5. 1899.

30b. M. 22876. **Zahnfüllungen**, Verfahren zur Herstellung von —. William Fr. Mellersh, Surbiton, Engl. 2/2. 1903.

53e. G. 17298. **Flüssigkeiten**, Verfahren und Apparat zur mechanischen Verfeinerung von — wie Milch u. dgl. Auguste Gaulin, Paris. 18/8. 1902.

85a. H. 26929. **Flüssigkeiten**, Vorrichtung zum Imprägnieren von — mit Gas. Frank George Hampson, Chelsea, Engl. und Harry Swales, London. 1/11. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft«:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in 8° mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1200 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Dr. Sauer und **Dr. Göckel,**
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Messinstrumente** für Maass- und Gasanalyse, specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preislist. u. Angaben.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

Arnold Reissert,

Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

1899. 27 Seiten. gr. 8. — **Preis jetzt 2 Mark.**

Nur noch wenige Exemplare.

Max Stuhl,
Berlin N., Friedrichstr. 130.
Glastechnische Werkstätten
zur Anfertigung
feinster Glasinstrumente und Apparate für alle Zweige der Wissenschaft und Technik.
Specialität: **Doppelwandige Gefässe für flüssige Luft.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 8. S. 477—538.

Chemisches Central-Blatt.

1903. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY i Breslau

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Beckmann (E.), Neues Handspektroskop für Chemiker 477.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Müller (E.), Elektrochemie der Verbb. des Jods mit dem Sauerstoff 478.

Appelberg (A.) u. Lorenz, Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid in Rücksicht auf die Beziehung von Stromdichte und Stromausbeute 479.

Bouzat (A.), Sublimationskurven 479.

Langevin (P.), Gesetz der Wiedervereinigung der Ionen 479.

Abegg (R.), Stabilität von Salzen mit oxydationsfähigen Kationen und Anionen 479.

Meslin (G.), Einfluſs der Temperatur auf den Dichroismus von Flüssigkeitsgemischen und Bestätigung des Gesetzes der Indizes 480.

Trillat (A.), Durch Metalle bewirkte katalytische Rkk.; aktivierende und paralysierende Einflüsse 480.

Anorganische Chemie.

Hofmann (K. A.), Anorganische Chemie 480.

Fränkel (A.), Anorganische Präparate als Übungsbeispiele für den Laboratoriumsunterricht 480.

Meyer (J.), Schwefel und Selen und einige Verbb. dieser Elemente 480.

Aloy (J.), Bedingungen der Darst. und Beständigkeit der unterschwefligen Säure 481.

Richter-Rjewskaja (N.), Partialdruck des Broms in Bromwasserstofflsg. 481.

Moissan (H.), Unsere Kenntnisse der Metallhydrüre 481.

Glaser (F.), Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom 482.

Bryant (V. S.), Natürliche Sodaablagerungen in Ägypten 482.

Pool (J. F. A.), Umkehrbare Rk. der festen Systeme $BaCO_3 + K_2CrO_4$ und $BaCrO_4 + K_2CO_3$ 483.

Jones (H. C.), Atomgewicht des Lanthans 483.

Orloff (N.), Basische Salze des vierwertigen Urans 484.

Hendrixson (W. S.), Silber als Reduktionsmittel 484.

Fay (I. W.) u. Seeker (A. F.), Reduzierbarkeit einiger Metalloxyde durch Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxyd 484.

Jordis (E.) u. Stramer (W.), Zers. in cyankalischen Silberbädern 485.
Melikoff (P.) u. Kasanetzky (P.), Perniobsäure 485.
Boudouard (O.), Kupfer-Magnesium-Legierungen 485.

Organische Chemie.

Henry (L.) u. Dewael (A.), Propylenderivv. 486.
Swarts (F.), Verseifung der Ester durch unlösliche Oxyde bei Ggw. von W. 486.
Moureu (Ch.) und Delange (R.), Allgemeine Beobachtungen über die Acetylensäuren R·C:C·COOH 487. — Spaltung der Acetylensäuren durch die Alkalien 487. — Hydrogenation der Acetylensäuren. Synthese der Caprylsäure und Pelargonsäure 487. — Hydratation der SS. mit Acetylenfunktion. Neue Methode zur Synthese der nicht substituierten β-Ketonsäuren und β-Ketonsäureester 487. — Eine Reihe neuer SS. mit Acetylenfunktion 487. — Neue Fettsäure, die γ,γ',γ''-Trimethylbuttersäure 487. — Amylchlorakrylsäureester 488.
Duval (H.), Salpetersäureester der Oxysäuren 488.
Erlenmeyer jun. (E.), Einw. von Ammoniak auf ein Gemisch zweier α-Oxosäuren 488.
Werner (A.), Chemie der Zuckerarten 488.
Foerg (R.), Glykolysierung von Biosen 488.
Demjanoff (N.), Verhalten von Trimethylenmethyljodid zu Ätzkali 489.
Euler (H.), Verseifungsprodd. der Diazoester 489.
Voswinckel (H.), Hydrazidine 490.
Gurewitsch (M.), Einfluß von Alkalien auf die Entwicklungsgeschwindigkeit organischer Entwickler 490.
Alway (F. J.), m-Nitronitrosobenzol 491.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Konschin (A.), Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Ketonen mit Phenylhydrazin 491.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Kestner (E.), Einw. von saurem Kaliumsulfit auf Ketone 491.
Kldiaschwili (A.), Charakteristik der Ketonreaktionen 492.
Thibault (P.), Einw. des Wismutoxydhydrats auf die der Gallussäure isomeren SS. und seine Verb. mit der Pyrogallocarbonsäure 492.
Wegscheider (R.) und v. Rušnov (P.), Verhalten der Hemipinestersäuren gegen Hydrazinhydrat und gegen Thionylchlorid 492.
Sabaneeff (A.) und Rakowsky (E.), Dithiooxanil und daraus entstehender Nitril 493.
Wieland (H.), Styrolnitrosite. Neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure 494.
Klages (A.), Propenylbenzol 495.
Thiele (J.) und Straus (F.), Addition von Chlorwasserstoff an Dibenzalaceton 495.
Erlenmeyer jun. (E.), Entstehung und Umwandlung der Cinnamoylameisensäure 496.
Hecht (J.), Phenylitakonsäure 496.
Paal (C.) und Schulze (H.), Chlor- und Bromdiphenacyle 496. — Joddiphenacyle 499. — Cyandiphenacyl 501. — Einw. von Silberacetat auf die Halogendiphenacyle 501. — Synthese der symmetrischen Tribenzoylcyklotrimethylene 502.
Kipping (F. St.), Spaltung der α-Modifikation des Hydrindaminbromkampfersulfonats 504. — Spaltung der β-Modifikation des d-l-Hydrindamin-d-bromkampfersulfonats 504. — Die vier isomeren Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonate, $NH_2R_1R_2$ 504.
Kipping (F. St.) und Clarke (G.), α-Amino-β-methylhydrinden 504.
Tattersall (G.) u. Kipping (F. St.), Derivv. des d-l-Methylhydrindamins und des d-l-neo-Methylhydrindamins. Isomere Salze vom Typus $NH_2R_1R_2$ 505.
Kipping (F. St.), Isomere Verbb. vom Typus $NH_2R_1R_2$ 505.
Schmidt (J.) und Strobel (M.), 9-Nitrophenanthren und dessen Reduktionsprodd. 505.
Wegscheider (R.) und Gehringer (H.), Diazomethan 507.
Haller (A.) u. March (F.), Einw. von Epichlorhydrin auf die Natriumverbb. der Acetondicarbonsäureester 507.
Plancher (G.) und Cattadori (F.), Oxydation des asymmetrischen Dimethylpyrrols 508.

Physiologische Chemie.

Zopf (W.), Flechtenstoffe 508.
Hesse (O.), Flechten und ihre charakteristischen Bestandteile 510.
Javillier (M.), Proteolytische Fermente, welche mit dem Labferment in den Pflanzen vorkommen 514.
Gabbrielli (F.), Stechginster 514.
Tiemann (R.), Chemische Bestandteile von Globularia Alypum 514.
Charabot (E.) u. Hébert (A.), Einfluß der Natur der äußeren Umgebung auf den Säuregehalt der Pflanzen 515.
v. Seiller (R.), Eisenhaltige Substanzen im Blute 515.
Galeotti (G.), Elektrische Leitfähigkeit und osmotischer Druck der tierischen Gewebe 515.
Weinland (E.), Von Ascaris lumbricoides ausgeschiedene Fettsäure 516.
Kiesel (K.), Aceton und das V. von Aceton im normalen Pferdeharn 516.
Kanitz (A.), Antifermente 517.
Weinland (E.), Antifermente 517.
Winogradow (A. J.), Einfluß einiger Teerfarbstoffe auf die Verdauung 517.
Harley (V.) und Barrat (W.), Experimentalstudie über die B. von Gallensteinen 518.

Hanford (G. A.), Physiologische Wirkung und Toxikologie des Cäsiumchlorids 518.
Voit (M.), Ausnutzungsverss. bei Aufnahme von trockenem und gequollenem Eiweifs mit und ohne Zugabe von Fleischextrakt 518.
Meltzer (S. J.) u. Meltzer (Cl.), Einww. der subkutanen Injektion mit dem Extrakt der Nebennieren auf die Blutgefäfse des Kaninchenohres 519.
Fonzes-Diacon und Carquet, Giftigkeit des Nitroprussidnatriums 519.

Agrikulturchemie.

Hébert (A.) und Truffaut (G.), Chemische Studie über die Kultur der Chrysanthemen 519.
Myers (H. C.), Alkaliböden und Zuckerrübenkultur 520.
Gonnermann (M.), Melassefutter 520.
Brünnich (J. C.), Blausäure in Futterpflanzen 520.
Ripper (M.), Vergleichende Fütterungsverss. mit Palmkernkuchen und mit Sheanufskuchen 520.

Analytische Chemie.

Nernst (W.) u. Riesenfeld (E. H), Quantitative Gewichtsanalyse mit sehr kleinen Substanzmengen 520.
de Koninck (L. L.), App. zur gasometrischen Best. des Metalls im Zinkstaub und zu anderen analogen Bestimmungen 521.
Kleine (A.), App. zur Schwefelbest. in Eisen und Stahl 522.
Brunck (O.), Fraktionierte Verbrennung von Gasen mittels Palladiumasbest. 523.
Andrews (L. W.), Neue volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit 523.
Thiel (A.), Best. der Schwefelsäure bei Ggw. von Zink 523.
de Koninck (L. L.), Gewinnung reinen Jods; Einw. des trockenen Kaliumdichromats auf Alkalibromide und -chloride 523.
Clowes (G. H. A.), Quantitative Best. von Phosphaten im Mageninhalt 524.
Gautier (A.), Genauigkeitsgrad des Nachw. von Spuren von Arsen in den organischen Substanzen 524.
Leclère (A.), Vereinfachung der Analyse der Silikate durch die Verwendung von Ameisensäure 525.
Walters (H. E.) und Affelder (O. J.), Analyse von Bronzen und Lagermetallen 525.
Litterscheid (F. M.), Gewichts- und mafsanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilbers 526.
Arth und Nicolas, Elektrolytische Best. kleiner Mengen von Silber in Ggw. von viel Blei 527.
Kebler (L. F.), Alkaloidfarbenrkk., z. B. diejenigen des Strychnins 528.
Coste (J. H.) und Shelbourn (E. T.), Salpetersäureprobe für Baumwollsamenöl 528.
Witte (H.), Kolorimetrisches Verf. der Stärkebest. von Dennstedt und Voigtländer 528.
Sjollema (B.), Unters. und Beurteilung des Leinöles 528.
Dambergis (A. K.), Griechischer Resinatwein 529.
Camerer (W.), Pfaundler und Söldner, Analysen vom menschlichen Urin 529.
Möhlau (R.) und Zimmermann (M. R.), Vergleichende Prüfung der Permanganat-, Küpen-, Hydrosulfit- und Essigschwefelsäuremethode zur Analyse des Indigos 530.
Grandmougin (E.), Indigoanalyse nach Möhlau und Zimmermann 530.
Dingilstedt (N.), Unters. einiger Kamaschen Flachssorten 531.

Technische Chemie.

Rauter (G.), Chemische Grofsindustrie und Industrie anorganischer Präparate 531.
Lunge (G.), Gegenwärtiger Stand der Schwefelsäurefabrikation 531.
Bodländer (G.) u. Köppen (K.), Bildungsgeschwindigkeit von Schwefelsäureanhydrid bei Anwesenheit von Platin 531.
Meyer (F.), Konzentrierung der Schwefelsäure 532.
Volney (C. W.), Fabrikation von Salpetersäure 532.
Solvay (E.), Rückblick auf die Entw. des Ammoniak-Sodaverfahrens 533.
Hotter (E.), Marmeladenindustrie 533.
Ulzer (F.), Fette und Naphtaprodd. 533.
Heller (O.), Seifenindustrie 533.
Russig (F.), Industrie der Teerprodd. 533.
Gnehm (R.), Fleckenb. auf Seidenstoffen 533.
Holde (D.), Chemie und Technik des Erdöles und verwandter Mineralöle 534.
Keppeler (G.), Heizung und Beleuchtung 534.
Fahrion (W.), Theorie der Lederb. 534.

Patente.

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Kontaktapp. für die Schwefelsäureanhydriddarst. 535*.
Harmet (H.), Eisenerzeugung im elektrischen Ofen 535*. — Darst. von Eisen oder Stahl direkt aus den Erzen im elektrischen Ofen 535*.
Vidal (R.), Darst. von Eisenfarben 535*.
Claufs (E. F. H.), Kontinuierliche Erzeugung von Wassergas 536*.
Zacharias (P. D.), Erzeugung von Leder mittels Zinnverbb. 536*.
Gürber (A.), Darst. kondensierter Milch mittels der Zentrifuge 536*.
Fresenius (C.), Reinigung von Fetten und fetten Ölen, insbesondere Kokosnufsöl 537*.
Krupp (F.), Grusonwerk, Darst. eines dem Meerwasser widerstrebenden Cements aus Kalk und Eisenoxyd, Manganoxyd u. dgl. 537*.
Deutsche Kunststeinwerke Wauer & Co., Darst. von Kunststeinen aus Cementbeton und pulverisiertem Eisen 537*.
The British Uralite Company, limited, Entfernung des Natriumcarbonats aus Asbest-

masse, die mit Lagg. von Natriumsilikat und Natriumbicarbonat oder mit Kohlensäure behandelt worden ist 537*.

Seifert (H.), Darst. eines wassererhärtenden Mörtels aus gelöschtem Kalk und zu Pulver gebranntem Ton 538*.

Kraner (O.), Darst. eines beim Abbinden Magnesiumoxychlorid bildenden Cements 538*.

Nicolai (W. L.) geb. Wesche, Gewinnung von Fruchtzucker oder Lävulose aus Zichorienwurzel 538*.

Bibliographie 538.

Namenregister.

Abegg, R. 479.
Affelder, O. J. 525.
Aloy, J. 481.
Alway, F. J. 491.
Andrews, L. W. 523.
Appelberg, A. 479.
Arth 527.
Barrat, W. 518.
Beckmann, E. 477.
Bodländer, G. 531.
Boudouard, O. 485.
Bouzat, A. 479.
Brünnich, J. C. 520.
Brunck, O. 523.
Bryant, V. S. 482.
Camerer, W. 529.
Carquet 519.
Cattadori, F. 508.
Charabot, E. 515.
Clarke, G. 505.
Clauß, E. F. H. 536.
Clowes, G. H. A. 524.
Coste, J. H. 528.
Dambergis, A. K. 529.
Delange, R. 487. 488.
Demjanoff, N. 489.
Deutsche Kunststeinwerke Wauer & Co. 537.
Dewael, A. 486.
Dingilstedt, N. 531.
Duval, H. 488.
Erlenmeyer jun., E. 488. 496.
Euler, H. 489.
Fahrion, W. 534.
Fay, I. W. 484.
Foerg, R. 488.
Fonzes-Diacon 519.
Fränkel, A. 480.
Fresenius, C. 537.
Gabbrielli, F. 514.
Galeotti, G. 515.
Gautier, A. 524.
Gehringer, H. 507.
Glaser, F. 482.
Gnehm, R. 533.
Gonnermann, M. 520.
Grandmougin, E. 530.
Gürber, A. 536.
Gurewitsch, M. 490.
Haller, A. 507.
Hanford, G. A. 518.
Harley, V. 518.
Harmet, H. 535.
Hébert, A. 515. 519.
Hecht, J. 496.
Heller, O. 533.
Hendrixson, W. S. 484.
Henry, L. 486.
Hesse, O. 510.
Hofmann, K. A. 480.
Holde, D. 534.
Hotter, E. 533.
Javillier, M. 514.
Jones, H. C. 483.
Jordis, E. 485.
Kanitz, A. 517.
Kasanetzky, P. 485.
Kebler, L. F. 528.
Keppeler, G. 534.
Kestner, E. 491.
Kiesel, K. 516.
Kipping, F. St. 504. 505.
Klages, A. 495.
Kldiaschwili, A. 492.
Kleine, A. 522.
Köppen, K. 531.
Koninck, L. L. de 521. 523.
Konschin, A. 491.
Kraner, O. 538.
Krupp, F. 537.
Langevin, P. 479.
Leclère, A. 525.
Litterscheid, F. M. 526.
Lorenz 479.
Lunge, G. 531.
March, F. 507.
Melikoff, P. 485.
Meltzer, Cl. 519.
Meltzer, S. J. 519.
Mesiin, G. 480.
Meyer, F. 532.
Meyer, J. 480.
Möhlau, R. 530.
Moissan, H. 481.
Moureu, Ch. 487. 488.
Müller, E. 478.
Myers, H. C. 520.
Nernst, W. 520.
Nicolai, W. L. geb. Wesche 538.
Nicolas 527.
Orloff, N. 484.
Paal, C. 496. 499. 501. 502.
Petrenko-Kritschenko, P. 491.
Pfaundler 529.
Planeher, G. 508.
Pool, J. F. A. 483.
Rakowsky, E. 493.
Rauter, G. 531.
Richter-Rjewakaja, N. 481.
Riesenfeld, E. H. 520.
Ripper, M. 520.
Russig, F. 533.
Rušnov, P. v. 492.
Sabaneeff, A. 493.
Schmidt. J. 505.
Schulze, H. 496. 499. 501. 502.
Seeker, A. F. 484.
Seifert, H. 538.
Seiller, R. v. 515.
Shelbourn, E. T. 528.
Sjollema, B. 528.
Söldner 529.
Solvay, E. 533.
Stramer, W. 485.
Straus, F. 495.
Strobel, M. 505.
Swarts, F. 486.
Tattersall, G. 505.
The Brit. Uralite Company, limited 537.
Thibault, P. 492.
Thiel, A. 523.
Thiele, J. 495.
Tiemann, R. 514.
Trillat, A. 480.
Truffant, G. 519.
Ulzer, F. 533.
Verein Chemischer Fabriken in Mannheim 535.
Vidal, R. 535.
Voit, M. 518.
Volney, C. W. 532.
Voswinckel, H. 490.
Walters, H. E. 525.
Wegscheider, R. 492. 507.
Weinland, E. 516. 517.
Werner, A. 488.
Wieland, H. 494.
Winogradow, A. J. 517.
Witte, H. 528.
Zacharias, P. D. 536.
Zimmermann, M. R. 530.
Zopf, W. 508.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 10. August 1908.

12g. L. 15197. **Salze**, Verfahren zur Enteisenung von wasserlöslichen —. Lipsia, chemische Fabrik, Akt.-Ges., Mügeln, Bez. Leipzig. 15/2. 1901.

12o. F. 15936. **Kohlenwasserstoffe**, Verfahren zur Oxydation aromatischer — mittels Cerverbindungen in saurer Lösung. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 17/2. 1902.

12o. V. 4734. **Anhydride**, Verfahren zur Herstellung von — der einbasischen organischen Säuren; Zus. z. Anm. V. 4625. Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M. 25/6. 1902.

80b. M. 22925. **Gips**, Verfahren zur Herstellung einer Mischung von gebranntem — mit fein verteiltem Harz, Schwefel o. dgl. leicht schmelzbaren Stoffen. Ludwig Mack, Stuttgart. 10/2. 1903.

13. August 1908.

12i. S. 16611. **Stickstoffoxyde**, Verfahren zur Herstellung von — auf elektrischem Wege. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 21/6. 1902.

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. **Nr. 8.** **19. August.**

Apparate.

Ernst Beckmann, *Neues Handspektroskop für Chemiker.* Das Instrument ist von den bisherigen dadurch charakteristisch unterschieden, daſs die Vergleichsskala gesondert beleuchtet wird. Zweckmäſsig wird die Beleuchtung durch eine $3^1/_2$ Volt-

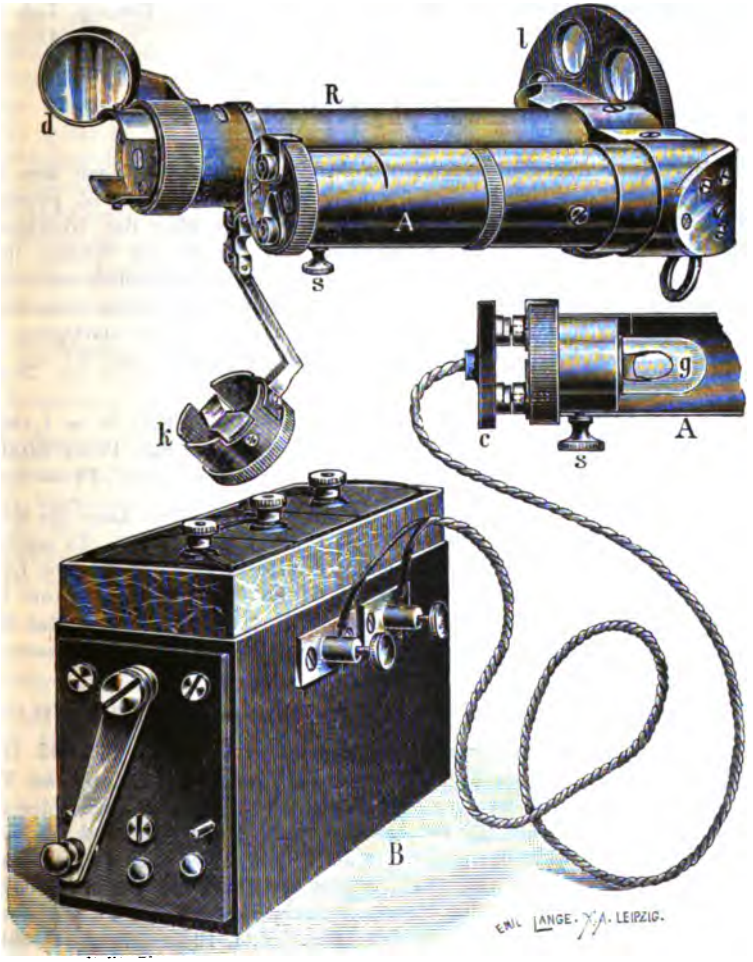


Fig. 9.

Glühlampe mit Mattglasumhüllung bewirkt, welche (vgl. Fig. 9) in das noch besonders gezeichnete Skalenrohr *A* eingeschoben und mit der Schraube *S* festgeklemmt werden kann. Durch den Steckkontakt *c* ist die Lampe mit *B*, einer Batterie von 3 Hellesen Patenttrockenelementen Type Nr. 6 von SIEMENS u. HALSKE, verbunden, welche in zwei Spannungen geschaltet werden können. Um richtige Wellenlängenmessungen für weitsichtiges und kurzsichtiges Auge zu sichern, ist statt des Auszugs ein Spektroskop mit Linsenscheibe nach Dr. MARTENS benutzt worden. Diese enthält sechs verschieden starke Linsen und ist mit *l* drehbar vor *R* befestigt. Durch diese Einrichtung wird jede Verschiebung von Spalt und Skala gegen die Objektive und einseitige Änderung der Winkelabstände vermieden. Die dritte Neuerung besteht darin, daſs das Vergleichsprisma in einer besonderen Hülse *k* untergebracht ist, die leicht befestigt u. abgenommen werden kann. Beim Gebrauch desselben kann der Winkelspiegel *d* so weit um *R* gedreht werden, daſs das Licht durch die seitliche Öffnung von *k* freien Zutritt zum Prisma bekommt. Das Instrument wird in der beschriebenen Form von FRANZ SCHMIDT & HAENSCH, Berlin, geliefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1984—87. 11/7. [12/6.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch.) MEUSSER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Erich Müller, *Zur Elektrochemie der Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff I.* Auf Grund der Überlegungen von LUTHER und WILSON (Z. physik. Ch. **34**. 488; C. **1900**. II. 705) und von deren Messungen über das Gleichgewicht zwischen Kupfer, Cuproionen und Cupriionen gibt der Vf. ein Schema für die graphische Darst. solcher Gleichgewichte zwischen mehreren Oxydationsstufen desselben Elementes. In analoger Weise lassen sich die Gleichgewichte zwischen Jod, Jodionen, Jodationen und Perjodationen behandeln. Um für die Darlegung dieser Verhältnisse eine empirische Grundlage zu haben, bestimmte der Vf. die EMK. folgender Ketten:

$$Pt \mid H_2 \mid n.\,KOH \mid n.\,KOH + 0{,}1 - n.\,KJO_3 + 1 - n.\,KJ \mid Pt = 1{,}194$$
$$Pt \mid H_2 \mid n.\,KOH \mid n.\,KOH + 0{,}1 - n.\,KJO_4 + 1 - n.\,KJ \mid Pt = 1{,}039$$
$$Pt \mid H_2 \mid n.\,KOH \mid n.\,KOH + 0{,}1 - n.\,KJO_4 + 0{,}1 - n.\,KJO_3 \mid Pt = 1{,}325.$$

Daraus und aus älteren Messungen über die EMK. des Jods kann die Möglichkeit gewisser Rkk. in saurer oder alkal. Lsg. abgeleitet werden. Es ergibt sich eine wenigstens angenäherte Übereinstimmung der Messungen mit dem von LUTHER abgeleiteten Satz, daſs die EMK., die zur Oxydation der niedrigsten Stufe in die höchste erforderlich ist, gleich der Summe des EMK. für den Übergang der tiefsten in die mittlere und der mittleren in die höchste Stufe ist. In schwach saurer Lsg. könnte die Rk. erfolgen:

$$J' + 3JO_4' = 4JO_3 \quad \text{oder} \quad JO_4 + 2J' + 2H^{\cdot} = J_2 + JO_3' + H_2O.$$

MÜLLER u. FRIEDBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2655; C. **1902**. II. 621) haben gezeigt, daſs in schwach saurer Lsg. die zweite Rk. erfolgt. Der Vf. berechnet, daſs bei dieser Rk. weniger freie Energie verschwindet als bei der ersten, und führt den Eintritt dieser Rk. auf den OSTWALDschen Satz zurück, daſs immer die nächstliegende Rk. wahrscheinlicher ist als diejenige, welche das Maximum der freien Energie entbindet. In alkal. Lsg. erfolgt gar keine Rk. zwischen Jodid und Perjodat. Hier liegt eine passive Hemmung vor, die, wie der Vf. später zeigen will, durch Katalysatoren beseitigt werden kann. (Z. f. Elektrochemie **9**. 584—94. 16/7. Dresden. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

A. Appelberg, *Die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid in Rücksicht auf die Beziehung von Stromdichte und Stromausbeute.* Die Arbeit bildet eine Ergänzung derjenigen von HELFENSTEIN und AUERBACH und berücksichtigt die Vorgänge an der Kathode und Anode unter verschiedenen kleinen Spannungen, aber sonst identischen Bedingungen. Durch Tabellen und Kurven wird illustriert, daſs bei der Elektrolyse von Chlorblei im V-Rohr die Bleiausbeuten mit sinkender Stromdichte abnehmen. Diese Abnahme tritt bei höheren Stromstärken weniger hervor, wächst aber mit sinkender Stromdichte. Graphische Extrapolation auf den Kurventafeln für Stromstärken lehrt, daſs bei etwa 0,02 Ampère die Bleiabscheidung gleich den Verlusten durch Verdampfung und durch Reststrom sind. Praktisch ist die Grenze schon durch 0,05 Ampère gegeben. Die entsprechende Minimalspannung ist 0,6 Volt. Bei höheren Stromdichten ist die Polarisation bei 1,25 Volt annähernd konstant, bei niederen wird sie nicht erreicht und ist von ihnen abhängig. Die Chlorausbeuten an der Anode, die nach der Anordnung von AUERBACH gemessen wurden, sind bei höheren Stromdichten in guter Übereinstimmung mit denen von Blei, bei den niederen weichen sie wahrscheinlich wegen anderer Versuchsbedingungen ab. Im Gegensatz zu früheren Ergebnissen, zu denen HELFENSTEIN gekommen ist, verläuft die Elektrolyse in einem Cylindertroge wie bei der V-Röhre. Solange Bleichlorid für sich elektrolysiert wird, ist die Schmelze durch Bleinebel schwarz gefärbt. Wenn aber ein bei ca. 430° erstarrendes eutektisches Gemisch von Bleichlorid mit KCl mit dem Strome behandelt wird, dann erhält man eine klare Schmelze, und gleichzeitig wächst die Stromausbeute, bis fast zur Erfüllung des FARADAYschen Gesetzes. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei der Elektrolyse eines Bleichlorid-Natriumchloridgemisches. Eine besondere Unters. lehrt, daſs ein Zusatz von Eisenchlorid die Bleiausbeute verringert. **Lorenz** ist es gelungen, für sämtliche, sehr ähnlich verlaufende Kurven folgende Formel aufzustellen: $a = 100 - \frac{k}{i^n}$, wo a = Stromausbeute in Prozenten, k und n zwei Konstanten sind, i Stromstärke bedeutet. (Z. anorg. Ch. **36**. 36—75. 23/7. [22/5.] Zürich. Elektrochem. Lab. des eidg. Polytechn.) MEUSSER.

A. Boutaric, *Sublimationskurven.* Die für Dissociationskurven verschiedener Stoffe festgestellte Beziehung (vgl. S. 176) gilt auch für die Sublimation, wie sich an den Beispielen von CO_2, NH_4S und Ammoniumcarbamat durch Rechnung ergibt. So ist z. B. das Verhältnis der absoluten Temperaturen mit gleichem Sublimationsdruck für $AgCl \cdot 3NH_3$ u. CO_2 bei den Drucken 1000, 1800, 2800 u. 3500 mm konstant = 0,66. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 175—76. [20/7.*].) MITTASCH.

P. Langevin, *Gesetz der Wiedervereinigung der Ionen.* (Vergl. Ann. Chim. Phys. [7] **28**. 433; C. **1903**. I. 1015.) Die Mitteilung enthält einige Folgerungen u. Bestätigungen der früher konstatierten Gesetzmäſsigkeit. Der „Wiedervereinigungskoeffizient" ist bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre dem Druck proportional. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 177—79. [20/7.].) MITTASCH.

R. Abegg, *Über die Stabilität von Salzen mit oxydationsfähigen Kationen und Anionen.* Wenn die Summe der Spannungen die zur Entladung des Anions oder des Kations nötig sind, kleiner als Null wird, muſs die Verb. zerfallen. Da diese Spannung aber von der Löslichkeit abhängt, kann durch eine sehr kleine Löslichkeit die Entladungsspannung so gesteigert werden, daſs die Summe gröſser als Null wird. Verbb. aus Elementen mit sehr geringen Entladungsspannungen werden also nicht existieren oder swl. sein. Es kann aber auch zu kleine Summe der Entladungsspannungen dazu führen, daſs zwei Ionen, in solche von geringerer Wertigkeit übergehen, daſs z. B. Cupriionen und Jodionen so reagieren, daſs aus ihnen

Cuproionen entstehen, und daſs die Hälfte der Jodionen in freies Jod übergeht. Umgekehrt kann man aus dem Gleichgewicht bei solchen gegenseitigen Reduktionen der Bestandteile eines Salzes Schlüsse auf die Entladungspotentiale ziehen. (Z. f. Elektrochemie **9**. 569—72. 9/7. Breslau.) BODLÄNDER.

Georges Meslin, *Einfluſs der Temperatur auf den Dichroismus von Flüssigkeitsgemischen und Bestätigung des Gesetzes der Indizes.* (Vergl. S. 90. 276.) Temperaturänderung wirkt in verschiedenem Grade auf die Indizes des festen und des fl. Körpers, so daſs mitunter bei bestimmter Temperatur ein Zeichenwechel des Dichroismus eintreten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 182—84. [20/7.*].) MITTASCH.

A. Trillat, *Durch Metalle bewirkte katalytische Reaktionen; aktivierende und paralysierende Einflüsse.* Erhitztes Cu oder Pt wirkt beschleunigend nicht nur auf die Oxydation, bezw. Deshydrogenisation von Alkoholen, sondern auch auf Kondensationsvorgänge. So gibt ein Gemisch von Methylalkohol und Formaldehyd in Ggw. von Pt oder Cu reichliche Mengen von *Methylal* (und W.). Andererseits erleidet Methylal bei Ggw. von W. durch eine glühende Spirale einen entsprechenden Zerfall; in gleicher Weise werden auch Äthylacetat und Bromäthyl verseift. Ä. und Aceton geben Acetaldehyd und Formaldehyd neben Essigsäure. Vielfach überlagern sich verschiedene Rkk., so in dem Falle von Dimethylanilin, wo eine merkliche Menge der *Base* $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ entsteht; die B. erfolgt durch Oxydation der CH_3-Gruppe und Kondensation von 2 Mol. Dimethylanilin mit Formaldehyd. — Reines metallisches Cu ist nur wenig wirksam, stark dagegen oberflächlich oxydiertes und namentlich durch zahlreiche Verss. brüchig u. schwammig gewordenes. Gewisse Beimengungen erhöhen die katalytische Wirkung, während andere (z. B. Pb, S und As) paralysierend wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 187—89. [20/7.*].) MITTASCH.

Anorganische Chemie.

K. A. Hofmann, *Anorganische Chemie.* Bericht über die neuesten Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. (Chem. Zeitschr. **2**. 491—92. 15/5. 523—25. 1/6.) WOY.

Adolf Fränkel, *Anorganische Präparate als Übungsbeispiele für den Laboratoriumsunterricht.* Angesichts der erhöhten Anforderungen, welche heute an den anorganischen Chemiker gestellt werden, hält es Vf. für erwünscht, auch auf dem Gebiete der anorganischen Chemie einen methodischen präparativen Unterricht durchzuführen. Er behandelt eingehend Ausgangsmaterialien, Darst. und wichtigste Eigenschaften von $PbCl_2$, HgJ_2, CrO_3, CrO_2OKCl, CrO_2Cl_2, $FeCl_2 + 4H_2O$, $FeCl_3$, $FeCl_3$, $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 + 6H_2O$, $KMnO_4$, $PbCl_4 \cdot 2NH_4Cl$, $Cr(C_2H_3O_2)_3$, S_2Cl_2, $SO_2 \cdot OH \cdot ONO$, SO_2OHCl, Cu (metallisch), Mg_3N_2. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **13**. 115—29. Juli.) WOY.

Julius Meyer, *Studien über Schwefel und Selen und über einige Verbindungen dieser Elemente.* I. Die Löslichkeitsverhältnisse des rhombischen und des monoklinen Schwefels. Die Verss. wurden mit Chlf., Ä. u. Bzl. für beide Modifikationen angestellt u. bestätigen, daſs die monokline Form löslicher wie die andere ist, daſs das Verhältnis der Löslichkeit bei konstanter Temperatur konstant ist, und der natürliche Logarithmus des Quotienten der Löslichkeiten mit dem aus der Umwandlungswärme berechneten Wert annähernd übereinstimmt. — II. Über die Oxydation und Reduktion der schwefligen Säure. Die Unters. sollte

die B. von *Dithionsäure* durch die Superoxyde des Mn, Co, Ru etc. erklären und führte zu der Erkenntnis, daſs der Verlauf durch folgende Gleichungen dargestellt werden kann:

$$2MnO_2 + 4H_2SO_3 = Mn_2(SO_3)_3 + H_2SO_4 + H_2O;$$
$$Mn_2(SO_3)_3 = MnSO_3 + MnS_2O_6.$$

Auf Grund physikalisch-chemischer Messungen muſs die *Dithionsäure* als zweibasisch angesehen werden $= H_2S_2O_6$.

Ebenso ist die *hydroschweflige Säure* zweibasisch entsprechend der Formel $H_2S_2O_4$. Sie ist bekanntlich ein starkes Reduktionsmittel u. erlaubt Metallhydrosole darzustellen. Hierbei beobachtet man häufig eine vorübergehende Gelb- oder Orangefärbung der Lsgg., welche auf die Abscheidung freier S. zurückzuführen ist. Mit ammoniakalischem Kupferoxydul als Indikator kann man den Sauerstoffgehalt von W. ermitteln. — III. Die Phosphorverbindungen. P_4Se und P_2Se sind keine chemischen Verbb., sondern wahrscheinlich nur Lsgg. der Komponenten ineinander. Dagegen sind P_4Se_3 und P_2Se_5 als chemische Individuen anzusehen. — IV. Das Atomgewicht des Selens ist durch Elektrolyse von Silberselenid und Wägung des Ag zu 79,23 bestimmt worden. (Habilitationsschrift. Breslau. 28/7.)
MEUSSER.

J. Aloy, *Über die Bedingungen der Darstellung und Beständigkeit der unterschwefligen Säure.* Es läſst sich rasch eine Lsg. von unterschwefliger S. herstellen, wenn man 95%ig. A., in dem neutraler, gewaschener S suspendiert ist, mit SO_2 sättigt. Die Ggw. von A. und die von Neutralsalzen erhöht die Beständigkeit der unterschwefligen S., die Ggw. von SS. und die Einw. des Sonnenlichts erleichtert die Zers. Die Art der Zers. der unterschwefligen S. wird in erster Linie von der Menge der in der Lsg. vorhandenen schwefligen S. bestimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 51—53. [6/7.*].) DÜSTERBEHN

N. Richter-Rjewskaja, *Über den Partialdruck des Broms in Bromwasserstofflösung.* Auf Veranlassung von A. JAKOWKIN hat Vf. die Partialdruckänderungen von wss.-bromwasserstoffsauren Bromlsgg. bei 30° nach der Methode von DOYER gemessen. Es wurden Lsgg. von $HBr \cdot 3{,}2$—$10\,H_2O$ angewandt u. die Konzentration des Broms zwischen 0 u. 100% variiert. Für $HBr \cdot 10\,H_2O$ tritt zwischen 100—60% Bromgehalt keine Tensionsänderung ein, sodann wird der Partialdruck geringer, als die Gesetze von RAOULT und HENRY fordern. Es sind also zwei fl. Phasen vorhanden, welche auch durch Zentrifugieren geschieden u. analysiert werden konnten. Die Lsgg. von Br in wss. HBr sind also bis zu einem gewissen Gehalt nicht einheitlich, sondern Emulsionen. Nimmt man den Bromgehalt als Abscisse, den Partialdruck als Ordinate, so wird die Kurvenstrecke, wo keine Tensionsänderung eintritt, desto kleiner, je konzentrierter die S. ist, da ja die Löslichkeit des Broms zunimmt. Mit dem Eintritt der vollständigen Lsg. des Broms wird die Kurve zur Abscissenachse hin ausgebogen, es tritt also chemische Wirkung zwischen dem Br u. der HBr ein. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 441—49. 1/7. 1903. [Dez. 1902.] St. Petersburg. Lab. der Höh. weibl. Kurse.) DAUGE.

Henri Moissan, *Unsere Kenntnisse der Metallhydrüre.* Vf. gibt eine Zusammenfassung seiner Arbeiten über die Darst. und Rkk. der Metallhydrüre. Die Hydrüre der Alkalien und Erdalkalien sind gut definierte Verbb., kristallisieren, wirken stark reduzierend, geben mit CO_2 Formiate, mit SO_2 Hydrosulfite, setzen sich mit Chlor- und Jodderivaten um, zersetzen W. unter lebhafter H-Entw., geben mit C_2H_2 Verbb. vom Typus $C_2K_2 \cdot C_2H_2$, aus denen durch leichtes Erhitzen C_2H_2 entweicht, und das Carbid zurückbleibt. Da die Metallhydrüre nicht leitend sind, so ist das ein neuer Beweis dafür, daſs der Wasserstoff in seiner Verb. nicht die Rolle

eines Metalls spielt, die Metallhydrüre also keine Legierungen des Wasserstoffs sind. (Revue gén. de Chim. pure et appl. [5] **6**. 277—81. Juli. [5/6.*] Vortrag, gehalten auf dem V. Internationalen Kongreſs für angewandte Chemie zu Berlin 1903.) Woy.

Ferdinand Glaser, *Über Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom.* Als Ofen diente ein Magnesiarohr, das, mit dem Heizdraht umwickelt, in einer einseitig verengten Glasröhre untergebracht war. Die Temperatur wurde bis 500° mit dem Thermometer, darüber mit einem Platin-Platinrhodiumelement gemessen. *Silberoxyd* wird bei 34° durch Wasserstoff zu *Silbersuboxyd* reduziert. Bei 63° findet Reduktion zu Ag statt. Gelbes *Quecksilberoxyd* verlor bei 75° etwas O, rotes bei 91°, kristallinisches rotes erst bei 140°. *Kupferoxyd*, welches aus Nitrat gewonnen war, ging bei 150° in metallisches Cu über, „gepulvertes“ hingegen erst bei 194°. Aus *Bleisuperoxyd* wird durch Wasserstoff erst bei 194° *Bleioxyd* abgeschieden. Dieses wandelt sich bei 211° in graugrünes *Bleisuboxyd* und bei 235° in *Blei* um. *Kadmiumoxyd* hatte durch dreistündiges Erhitzen auf 290—300° seinen Sauerstoff an Wasserstoff abgegeben. Ein *Nickel*präparat, das mit unterchlorigsaurem Alkali gefällt war u. die Zus. $Ni_2O_7H_4$ hatte, verlor ein O bei 50° u. wurde nach längerem Erhitzen auf 109—112° zum *Nickelhydroxydul*. Hieraus entsteht bei 255—300° in Luft Ni_2O_3, das bei 198° *Nickeloxydul* lieferte. Läſst man nun den H bei 230° einwirken, so wird schwarzes *Nickelsuboxyd*, Ni_4O, abgeschieden, das endlich bei 500° *Nickel* gibt. Wird *Kobaltoxyd* im H-Strom auf 194° erhitzt, so geht es in *Oxydul-oxyd*, bei 207° in *Kobaltoxydul* über. Bei 500° ist nur metallisches Co in Ggw. u. H stabil. *Eisenoxyd*, Fe_2O_3, ist bei 298° nicht in H beständig, sondern dafür tritt das *Oxyduloxyd* auf, das bei 305° durch das *Eisenoxydul* und bei 495—500° durch das Fe abgelöst wird. *Mangansuperoxyd* läſst sich bei 183° zu *Manganoxyd*, Mn_2O_3, dies von 230° an zu hellgelbem Mn_3O_4, bei 296° zu Oxydul und über 1200° zu *Mangan* reduzieren. Auf *Zinkoxyd* wirkt H von 454° an langsam ein. Betrachtung der Versuchsergebnisse führte zu dem Resultat, daſs bei den Oxyden mit mehreren Oxydationsstufen der Sauerstoffdruck der einzelnen Stufen variiert, ähnlich dem Dampfdruck in kristallwasserhaltigen Salzen. Am Ag_2O erwies sich, daſs es auf ein Knallgasgemisch nicht katalytisch beschleunigend einwirkt. Man muſs wohl annehmen, daſs bei der Reduktion von Silberoxyd der H mit dem vom Oxyd atomistisch gespaltenen Sauerstoff gebunden wird. Vf. schlägt vor, die Reduktion der Metalloxyde durch H zur präparativen Darst. niederer Sauerstoffverbb. zu benutzen, ferner zu Gehaltsbestst. von Gemischen u. zur quantitativen Best. mehrerer Oxyde verschiedener Metalle, z. B. von Cu—Zn; Cu—Fe; Cu—Ni; Cu—Ag. (Z. anorg. Ch. **36**. 1—35. 23/7. [27/4.] Göttingen. Inst. f. phys. Chemie.) Meusser.

V. Seymour Bryant, *Natürliche Sodaablagerungen in Ägypten.* Die hauptsächlichsten Sodaablagerungen Ägyptens finden sich im Tal der Natronseen (Wâdi e'Natrûn), ca. 40 englische Meilen nordwestlich von Kairo. Dieses Tal wird von einer Kette aus 11 Seen (Gaar, Khadra, Baida, Zukum, Homra, Abu Ma'Ma, Abu Gebara, Ruzaniah, Um Risha, Fazda, Muluk) durchzogen, die ein Areal von 12 Mill. Quadratmetern bedecken und ca. 100000 t Alkali gel. enthalten. Der Wasserstand variiert stark und ist im April am höchsten, im September am niedrigsten. Das W. der verschiedenen Seen enthält 15—25% NaCl, 1,61—13,47% Natriumcarbonate und ca. ebensoviel Natriumsulfat. Die Seen haben keinen Abfluſs u. werden durch Quellen gespeist, die den Verdampfungsverlust nahezu ausgleichen, so daſs, da nur sehr wenig Regen fällt, der Wasserstand der Seen von Jahr zu Jahr wenig variiert. 20 untersuchte Quellen enthielten (neben NaCl u. Na_2SO_4) 0,02—0,08% Carbonate, im Mittel 0,0377%. Da pro Jahr ca. 40 Mill. cbm W. verdampfen, so werden jährlich ca. 15000 t Natriumcarbonat abgelagert. Die Soda kommt in mehreren ausge-

sprochenen Varietäten vor. Die gehaltreichste ist „Gem natron", eine feste, kristallinische (monoklin) Ablagerung, während eine andere Ablagerung, „Kortai", eine weiche M. aus nadelförmigen Kristallen bildet, die unter einer 15—20 cm dicken Schicht NaCl zu liegen pflegt. Wo Kortai vorkommt, pflegen andere Varietäten zu fehlen, während Gem natron gewöhnlich unter Schichten einer dritten Varietät, „Trona sultani", liegt. Die letztere bildet die Hauptmenge der Sodaablagerungen und lieferte bisher das hauptsächlichste Rohmaterial für die Darst. von Sodaasche. Aufser den Ablagerungen auf dem Seeboden gibt es noch zwei Varietäten von Trona, die in Form von Inkrustationen an den Seeufern gefunden werden. Besonders an der Südseite der Seen sind ausgedehnte Felder der „Korcheff" genannten Varietät. Eine sehr reine Soda (ca. 80% Na_2CO_3) bildet Effloreszenzen auf der Oberfläche des Korcheff. Die hauptsächlich in Betracht kommenden Varietäten Gem natron (1.), Sultani (2.) und Korcheff (3.) enthalten:

	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	H_2O	NaCl	Na_2SO_4	Unl.
1.	42,71	33,79	16,56	1,83	1,91	3,19
2.	36,85	28,59	15,68	8,43	5,05	5,38
3.	35,56	17,22	14,80	7,49	6,63	18,30.

Die Zahlen für 1. u. 2. entsprechen fast genau der Formel $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, wodurch die Ansicht Chatards, dafs die natürliche Soda kein Sesquicarbonat, sondern ein „$^4/_3$-Carbonat" sei, bestätigt wird. Dafs der CO_2-Gehalt des Korcheff für diese Formel zu gering ist, erklärt sich daraus, dafs diese Varietät beständig der Sonnenwärme ausgesetzt ist.

In den Seen wird während der Wintermonate Soda, während der Sommermonate Salz abgelagert, was hauptsächlich dadurch bedingt wird, dafs die Löslichkeit der Soda durch die Temperatur beeinflufst wird, die des NaCl dagegen nicht. — Die natürliche Soda wird wahrscheinlich in naher Zukunft grofse Bedeutung als Rohmaterial für die Alkalifabrikation erlangen. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 785—87. 15/7 [26/6.*] Yorkshire.) Alexander.

J. F. A. Pool, *Umkehrbare Reaktion der festen Systeme $BaCO_3 + K_2CrO_4$ und $BaCrO_4 + K_2CO_3$.* Um festzustellen, ob $BaCO_3$ u. K_2CrO_4 einerseits und K_2CO_3 und $BaCrO_4$ andererseits auch in festem Zustand aufeinander einwirken, wurden Gemische äquimolekularer Mengen von $BaCO_3$ und K_2CrO_4, bezw. von K_2CO_3 und $BaCrO_4$ hergestellt und von denselben einmal unmittelbar nach ihrer Darst. u. ein zweites Mal, nachdem sie einen Monat hindurch einem starken Druck ausgesetzt waren, Proben entnommen und durch Auslaugen mit NH_3, NH_4-Carbonat u. NH_4-Acetat analysiert. In beiden Fällen wurde eine durch das einmonatliche Zusammenpressen bewirkte Rk. festgestellt; es zeigt sich also, dafs auch zwischen festen Körpern eine umkehrbare Rk. stattfinden kann. Die Rk. $BaCrO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2CrO_4$ trat zu 20%, die Rk. $BaCO_3 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + K_2CO_3$ zu ca. 24% ein. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 605—8. 25/7. [Mai.] Makassar.) Henle.

Harry C. Jones, *Das Atomgewicht des Lanthans.* Einleitend wendet sich Vf. gegen die allgemeine Kritik, welche Brauner an solchen Atomgewichtsbestst. übt, welche auf der „synthetischen Sulfatmethode" beruhen; sie dürfe doch nicht auf alle Forschungen angewendet werden. Einige andere Einwände, welche derselbe Autor (vgl. Z. anorg. Ch. **33**. 317; C. **1903**. I. 380) gemacht hat, weist er als ebenfalls unbegründet zurück. Hingegen tadelt er, dafs Brauner einen Platintiegel, der eine Färbung des Oxyds bewirkt, benutzt hat, dafs er eine spektroskopische Unters. seines Präparates unterlassen hat, dafs die Art der Erhitzung keine Garantie für Gleichmäfsigkeit bietet.

Bei neueren Bestst. wurde mit womöglich noch gröfserer Sorgfalt vom Vf. verfahren, das Glühen des Oxyds im Porzellantiegel vorgenommen, die Umwandlung in Sulfat im Platintiegel. Die Prüfung des Sulfats auf Acidität und Löslichkeit wurde nach jeder Best. von Mitarbeitern kontrolliert. Als Mittelwert von fünf Analysen ist das Atomgewicht = 138,80 (früher 138,77). Zur gröfseren Sicherheit erhitzte Vf. eine andere Oxydmenge in Platin, wie BRAUNER, u. fand, dafs dieses stark gefärbte Oxyd beim Glühen im H-Strom einen Gewichtsverlust erlitt, woraus die B. einer höheren Oxydstufe hervorgeht, welche BRAUNERs Resultate beeinflufst hat. Des letzteren Einwand gegen die Atomgewichtsbest. des *Praseodyms* erscheint um so weniger gerechtfertigt, als CLÈVE u. SCHÉELE trotz verschiedenen Ausgangsmaterials doch zu fast gleichem Wert wie Vf. gelangten. (Z. anorg. Ch. **36**. 92 bis 99. 23/7. [7/6.] JOHN HOPKINs Univ. Baltimore.) MEUSSER.

N. Orloff, *Einige basische Salze des vierwertigen Urans.* In Fortsetzung zu Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 378; C. **1902**. II. 99 hat Vf. eine Lsg. von UO_2Cl_2 in 2 Tln. Ä. und 1 Tl. A. der Einw. des Lichts ausgesetzt (vgl. ALOY, 1899). Es bilden sich, nicht immer, Kristalle, welche, in A. gel. und mit Ä. gewaschen, die Zus. $UCl_4 \cdot 2UO_2 \cdot 13H_2O$ zeigen. Diese Verb. verliert nach gleicher Behandlung u. über H_2SO_4 getrocknet W. und bildet $UCl_4 \cdot 2UO_2 \cdot H_2O$. Bei 100° getrocknet, wird daraus $UCl_4 \cdot 4UO_2$. Diese Verbb. sind ll. in W. und A.; die beiden ersten mit grüner, letztere mit braunschwarzer Farbe. Mit Ammoniumoxalat bildet sich ein schwarzes, basisches Salz, die Verb. $U(C_2O_4)_2 \cdot 2UO_2$, welche im Überschufs des Oxalats sich löst. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 513—15. 1/7. Lab. des Bades Staraja Russa.) DAUGE.

W. S. Hendrixson, *Silber als Reduktionsmittel.* LEA (Z. anorg. Ch. **3**. 180; C. **93**. I. 203) hat gezeigt, dafs sich fein verteiltes Silber bei Ggw. von atmosphärischem O in NH_3 löst und eine neutrale $KMnO_4$-Lsg. langsam reduziert. Vf. hat das Verhalten von fein verteiltem Ag gegen leicht O abgebende Substanzen, besonders gegen Chrom-, Chlor- und Jodsäure quantitativ untersucht.

Werden gewogene Mengen Ag im Überschufs mit Chromatlsg. von bekanntem Gehalt u. H_2SO_4 erwärmt, so wird das Chromat vollkommen reduziert, u. zwar um so schneller, je feiner verteilt das Ag ist. Dabei geht so viel Ag in Lsg., wie der Oxydation von 6 Atomen Ag durch 1 Mol. Chromat entspricht. Bei der Einw. von Chlor- oder Jodsäure auf fein verteiltes Ag wird ebenfalls 1 Mol. der S. vollkommen reduziert und 6 Atome Ag oxydiert. Die Rk. verläuft nach der Gleichung $6Ag + 6HClO_3 = AgCl + 5AgClO_3 + 3H_2O$ und tritt auch in sehr verd. Lsgg. ein. Auch Bromsäure löst leicht Ag, doch wurde der Reaktionsverlauf nicht quantitativ untersucht.

Die Angabe LEAs (l. c.), dafs verd. Schwefelsäure kleine Mengen fein verteiltes Ag löse, fand Vf. bestätigt. Die Lösungsfähigkeit der H_2SO_4 ist jedoch nur eine scheinbare und wird durch den in der S. gelösten oder aus anderer Quelle stammenden O bedingt. Frisch im Wasserstoffstrom reduziertes Ag löst sich in O-freier H_2SO_4 nicht.

Vf. beabsichtigt, Verss. darüber anzustellen, ob sich bei Ausschlufs von fremdem O das Oxydationsvermögen einer Dichromatlsg. durch Ag genau bestimmen läfst. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 637—41. Juni. [21/3.] Grinnell. Iowa College.) ALEXANDER.

Irving W. Fay und **Albert F. Seeker**, *Redusierbarkeit einiger Metalloxyde durch Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxyd.* Beim Überleiten von Wasserstoffgas über Silberoxyd wurde von dem einen der Vff. zuweilen ein explosionsartiger Übergang des Oxyds in Metall bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur beobachtet.

Nach den Literaturangaben wirkt Wasserstoff erst bei Temperaturen von 85°, bezw. 100° auf Silberoxyd reduzierend ein. Vff. haben deshalb Verss. angestellt zur Ermittlung der Temperaturminima, bei denen Silberoxyd, Goldoxyd, Quecksilberoxydul und die beiden Modifikationen des Quecksilberoxyds durch Wasserstoff und durch Kohlenstoffmonoxyd reduziert werden. Es wurde gefunden: 1. Die Minimaltemperatur für die Reduktion von Silber- wie von Goldoxyd durch Wasserstoff liegt weit unter 0°. Die Minimaltemperatur für die Reduktion durch CO ist niedriger, als die für Wasserstoff. — 2. CO ist ein schneller und energischer wirkendes Reduktionsmittel, als H. — 3. Die Reduktionstemperaturen des roten und gelben Quecksilbers zeigen so grofse Differenzen, dafs sie, wie das Verhalten der beiden Oxyde gegen Cl_2, Oxalsäure, Jodsäure, Ammoniak, für eine Verschiedenheit der beiden Substanzen sprechen. — Die niedrigsten Temperaturen für die Reduktion der Quecksilberoxyde durch Wasserstoff sind: Hg_2O 80°, HgO (gelb) 50°, HgO (rot) 115°. Für die Reduktion durch CO wurden in einer Versuchsreihe ermittelt: Ag_2O 0°, Au_2O_3 0°, Hg_2O 0°, HgO (gelb) 0°, HgO (rot) 95°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 641—47. Juni. [11/4.] Brooklyn, N.-Y. Polytechnic Institute.)

ALEXANDER.

Eduard Jordis u. **Wilh. Stramer**, *Über Zersetzungen in cyankalischen Silberbädern.* Silberbäder werden mit Cyansilber oder mit Chlorsilber angesetzt. Letztere Bäder enthalten infolge der Umsetzung mit Cyankalium freies Chlorkalium und besitzen deswegen gröfsere Leitfähigkeit; sie müssen aber häufiger regeneriert werden. Die Vff. verglichen im Betriebe ein aus Cyansilber angesetztes Bad in Ruhe mit einem ebensolchen in Arbeit und letzteres mit einem arbeitenden Bad, das mit Chlorsilber angesetzt war. Bestimmt wurde die Zunahme des Carbonats und die Abnahme des Cyankaliums. Bei dem arbeitenden mit Cyansilber angesetzten Bade sind Cyanverlust und Carbonatzunahme immer gröfser als beim stromlosen; die Änderungen gehen aber parallel, sind also auch bei dem arbeitenden Bade durch atmosphärische Einflüsse bestimmt, die die Kohlensäureaufnahme aus der Luft ändern. Der Mehrverbrauch des arbeitenden Bades liegt an anodischer Oxydation. Diese ist noch stärker bei dem mit Chlorsilber angesetzten Bade. Welche Prodd. aus dem Cyankalium an der Anode oder Kathode entstehen, ist noch nicht aufgeklärt. (Z. f. Elektrochemie **9**. 572—75. 9/7.) BODLÄNDER.

P. Melikoff und **P. Kasanetzky**, *Perniobsäure.* Vff. ergänzen die Angaben von MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (Z. anorg. Ch. **20**. 340; C. **99**. II. 16) über kolloidale Perniobsäure. Die Säure wird durch Dialyse von mit H_2SO_4 angesäuertem $K_4Nb_2O_{11} + 3H_2O$ hergestellt. Eine konzentriertere Lsg. wird durch Einw. von H_2O_2 auf Niobsäurehydrat, welches nach MARIGNAC (LIEBIGs Ann. [4] **8**. 60. 73) dargestellt wurde, und nachfolgender Dialyse erhalten. Durch starke Elektrolyte wird das Hydrosol momentan in Hydrogel verwandelt, Essigsäure tut dieses nur äufserst langsam. Das Hydrosol zers. sich langsam unter Abspaltung von O, feinverteiltes Pt beschleunigt die Rk. Durch konz. H_2SO_4 wird Sauerstoff, aber nicht H_2O_2 gebildet, so dafs die Perniobsäure nicht ein Salz des H_2O_2 ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 457—60. 1/7. [14/4.] Odessa. Univ.) DAUGE.

O. Boudouard, *Die Kupfer-Magnesium-Legierungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 629—33. 5/7. — C. **1902**. II. 1497 u. **1903**. II. 100.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Untersuchungen über die Propylenderivate.* (Im experimentellen Teil teilweise mitbearbeitet von **Aug. Dewael**.) Die Arbeit beschäftigt sich mit den beiden isomeren Propylenmonochlorhydrinen $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ und $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2OH$ und ist in der Hauptsache eine zusammenhängende, ausführlichere Darst. dessen, was über diese Verbb. in früheren Veröffentlichungen (Bull. Acad. roy. Belgique **1902**. 445. 535; Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 209; C. **1902**. II. 928. 1093; **1903**. II. 22) schon gesagt ist. Zu beachten ist, daſs die früher (C. **1902**. II. 1094) als *α*-Propylenmonochlorhydrin bezeichnete Verb. jetzt *β*-Propylenmonochlorhydrin genannt wird und umgekehrt. Neu sind ein Kapitel, welches die Oxydation der Propylenmonochlorhydrine zum Gegenstand hat und eine Reihe physikalischer Konstanten der letzteren und ihrer Derivate. — *α-Propylenmonochlorhydrin*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, kann auſser aus Allylchlorid u. H_2SO_4 auch durch Einleiten von HCl in *Propylenoxyd*, $CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CH_2} \cdot O$, dargestellt werden und hat D^{20}_{20}. 1,111, $n_D^{20} = 1{,}439\,24$; *1,2-Propylenglykolmonoacetat*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, ist eine farblose, schwach riechende, in W. l. Fl. vom Kp_{760}. 182—183°, D^{20}. 1,055, $n_D = 1{,}4197$; *2-Chlor-n-propylacetat*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, ist eine farblose, angenehm riechende, in W. unl. Fl. vom Kp_{760}. 152—153° u. D^{20}. 1,098; *β-Propylenmonochlorhydrin*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2OH$, ist eine farblose, angenehm riechende Fl. vom D^{20}. 1,103 u. $n_D = 1{,}436\,23$, die mit konz. KOH ebenso wie die *α*-Verb. unter lebhafter Rk. Propylenoxyd liefert.

HNO_3 oxydiert das *α*-Propylenmonochlorhydrin bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Gemisch von *Chlornitrosoaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(NO)Cl$, Essigsäure u. Monochloressigsäure. Ersteres kristallisiert aus Lg. in weiſsen Blättchen von ziemlich starkem Geruch, hat F. 110°, Kp. 180—185° unter Zers. und ist l. in W., A., Ä., ll. in Alkalien mit gelber Farbe; mit $FeCl_3$ gibt es in wss. Lsg. eine lebhaft rote Färbung, u. durch Kochen mit HNO_3 wird es zu Essigsäure oxydiert. CrO_3 oxydiert das *α*-Propylenmonochlorhydrin unter B. von Monochloraceton und Essigsäure. — *β*-Propylenmonochlorhydrin liefert bei der Oxydation mit HNO_3 *α-Chlorpropionsäure*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (Kp. ca. 185°, D^0. 1,306), Essigsäure und Oxalsäure und bei der Oxydation mit CrO_3 Essigsäure u. Ameisensäure. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 397—431. [5/5.*].) HENLE.

Fréd. Swarts, *Verseifung der Ester durch unlösliche Oxyde bei Gegenwart von Wasser.* Durch Verseifung von *Bromdifluoräthan*, $BrCH_2 \cdot CHF_2$, mit gelbem HgO und W. entsteht, wie Vf. bereits früher (Bull. Acad. roy. Belgique **1902**. 731; C. **1903**. I. 436) mitgeteilt hat, *Difluoräthylalkohol*. HgO wirkt hierbei ähnlich wie ll. Alkalien, nur mit dem Unterschiede, daſs die Konzentration der wirksamen OH'-Ionen eine verhältnismäſsig geringe ist. Da das entstehende $HgBr_2$ nur sehr wenig dissociiert ist, so bleibt die Konzentration der OH'-Ionen, die sonst bei ll. Salzen infolge Vermehrung der Kationen während des Reaktionsverlaufes sehr rasch abnimmt, praktisch unverändert, und infolge dessen fällt die sonst beobachtete starke Verlangsamung der Rk. weg. Daſs nicht, wie HENRY meint, das W. allein die verseifende Wirkung ausübt, hat Vf. durch Verss. mit MgO, ZnO, CdO u. HgO bei Ggw. von W. nachgewiesen. Vergleichbare Mengen dieser Oxyde wurden mit gleichen Mengen des Esters unter gleichen Bedingungen zwischen 139° und 143° gehalten und der Fortschritt der Rk. durch Titration des gebildeten Bromids festgestellt; im Falle von HgO, wo dies nicht ausführbar ist, wurde zunächst das Bromid durch Kochen mit verd. KOH zers. In einer bestimmten Zeit waren durch

HgO 100%, durch CdO 38,6%, durch ZnO 38,2% und durch MgO 31,3% umgewandelt worden; ohne die Anhäufung der Mg-Ionen und die dadurch bewirkte Herabsetzung der OH'-Konzentration müfste umgekehrt durch MgO am meisten verseift sein. Bei rotem HgO verläuft die Rk. etwas langsamer; in gleiche Gröfsenordnung mit diesem fällt die Einw. von PbO, wo eine Anhäufung von Pb''-Ionen durch die Schwerlöslichkeit des Bromids vermieden wird. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 441—54. [4/4.] Univ. de Grand.) MITTASCH.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Allgemeine Beobachtungen über die Acetylensäuren* $R \cdot C \equiv C \cdot COOH$. Vff. machen auf die nahe Verwandtschaft zwischen den Acetylensäuren und den nicht substituierten β-Ketonsäuren aufmerksam. Beide verlieren beim Erhitzen CO_2. Die Acetylensäuren gehen durch H_2O-Aufnahme in die β-Ketonsäuren über. Beide werden durch wss. Alkali unter Abspaltung eines Methylketons zers. — Bemerkenswert ist die aufserordentliche Empfindlichkeit der Acetylensäuren gegen Ätzalkali, die so weit geht, dafs ein Überschufs an Alkali bei der Verseifung der Ester dieser SS. peinlich vermieden werden mufs. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 676—77. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Über die Spaltung der Acetylensäuren durch die Alkalien.* Werden die Acetylensäuren mit wässriger anstatt alkoh. Kalilauge (3 Mol. KOH in 10—25%ig. Lsg. auf 1 Mol. S.) am Rückflufskühler gekocht, so geht die intermediär entstehende β-Ketonsäure im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH + 2KOH = R \cdot CO \cdot CH_3 + K_2CO_3 + H_2O$$

in das Keton $R \cdot CO \cdot CH_3$ über. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 753; C. **1903**. I. 1018.) Dargestellt wurden auf diese Weise aus Propyl-, Isopropyl-, Amyl-, Hexyl- und Nonylpropiolsäure die folgenden Ketone: *Methylpropylketon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *Methylisopropylketon*, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 93—94°. *Methylamylketon*, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 149,5—150°, D°. 0,8346. *Methylhexylketon*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 170,5—172°, D^{0}. 0,8357. *Oxim*, D^{0}. 0,8973, D^{15}. 0,8887. *Methylnonylketon*, $C_9H_{19} \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. bei 220°; *Semicarbazon*, F. 122—123°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 672—76. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Über die Hydrogenation der Acetylensäuren. Synthese der Caprylsäure und Pelargonsäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1901**. I. 1148.) Nachzutragen ist folgendes. *Caprylsäure*: erweicht bei +10°, schm. bei 16°, D^{20}. 0,9131; als Nebenprod. entsteht etwas Methylamylketon. — *Pelargonsäure*, Kp. 251—254° (korr.), F. 9—11,5°, $D^{17,5}$. 0,9075. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 663—64. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Über die Hydratation der Säuren mit Acetylenfunktion. Neue Methode zur Synthese der nicht substituierten β-Ketonsäuren und β-Ketonsäureester.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 666—72. 5/7. — C. **1901**. I. 1316 u. **1903**. I. 1018.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Über eine Reihe neuer Säuren mit Acetylenfunktion.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1901**. I. 1148 und **1903**. I. 824.) Nachzutragen ist folgendes. Ba-Salz der *Trimethyltetrolsäure*; wasserfreie, weifse, sehr hygroskopische Schuppen. — *Amylpropiolsäurechlorid*, Kp_{13}. 84,5 bis 87°. — *Hexylpropiolsäure*, Kp_{18}. 154—156°. — *Nonylpropiolsäuremethylester*, Kp_{20}. 168—172°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 648—62. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Über eine neue Fettsäure, die γ,γ',γ''-Trimethylbuttersäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1903**. I. 825.)

Nachzutragen ist folgendes. *γ,γ',γ''-Trimethylbuttersäure*, $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, D^{20}. 0,9129, D^0. (überschmolzen) 0,9238. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 664—66. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Über die Amylchloracrylsäureester*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1901**. I. 1149). Nachzutragen ist folgendes. *Amyl-β-chloracrylsäureäthylester*, Kp_{16}. 123—128°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 677—78. 5/7.) DÜSTERBEHN.

H. Duval, *Über die Salpetersäureester der Oxysäuren*. Bei der Reinigung des Glykolsäurenitrats (S. 343) durch Umlösen aus einer Lg.-Bzl.-Mischung hatte sich zusammen mit den Kristallen des Nitrats ein Öl ausgeschieden, das bei der weiteren Unters. als das *Nitrat* der durch Kondensation zweier Glykolsäuremoleküle entstandenen *Acetoxyessigsäure*, $CH_2ONO_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot COOH$, erkannt wurde. Schwach ambrafarbenes Öl, l. in W., A. u. Ä., wl. in Bzl., unl. in Lg. Eine analoge Kondensation scheint auch bei der Einw. der HNO_3 auf Milchsäure und α-Oxybuttersäure einzutreten, denn die Analysen der rohen Nitrate liefern, ebenso wie beim rohen Glykolsäurenitrat, zu hohe C-Werte. Das auf analoge Weise wie das Glykolsäurenitrat dargestellte *Apfelsäurenitrat*, $COOH \cdot CHONO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, bildet weiße, nicht zerfließliche Nadeln, F. 115° unter Zers., l. in W., A., Ä., Eg., unl. in Bzl. und Lg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 678—80. 5/7.) DÜSTERBEHN.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch zweier α-Oxosäuren*. Von ERLENMEYER und KUNLIN (LIEBIGs Ann. **307**. 146; C. **99**. II. 339) sind durch Einw. von 1 Mol. NH_3 auf 2 Mol. einer α-Ketonsäure Verbb. vom Typus $HOOC \cdot CH(R) \cdot NH \cdot CO \cdot R$ erhalten worden; auf dem gleichen Wege lassen sich in einigen Fällen auch zwei verschiedene α-Ketonsäuren miteinander verknüpfen. Läßt man *Brenztraubensäure* auf eine mit NH_3 neutralisierte Lsg. von *Glyoxylsäure* einwirken, so führt die Rk.

$$HOOC \cdot CHO + NH_3 + CH_3 \cdot CO \cdot COOH = HOOC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O + CO_2$$

unter CO_2-Entw. zum *Acetylglykokoll* (*Acetursäure*) vom F. 206°. — Aus *Phenylbrenztraubensäure* + brenztraubensaurem Ammonium, sowie aus Brenztraubensäure + phenylbrenztraubensaurem Ammonium wurde dagegen stets nur das bereits bekannte *Phenacetylphenylalanin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, gewonnen, da nur die Phenylbrenztraubensäure in Rk. trat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2525 bis 2526. 25/7. [13/7.] Straßburg. Chem. Inst. von ERLENMEYER & KREUTZ.) STELZNER.

A. Werner, *Chemie der Zuckerarten*. Der Bericht umfaßt die seit 1899 über V. und Aufbau der Zuckerarten erschienenen Arbeiten. (Chem. Zeitschr. **2**. 493—95. 15/5. 525—27. 1/6. 595—97. 1/7. 633—35. 15/7.) WOY.

R. Foerg, *Über die Glykolysierung von Biosen*. Die Verss. wurden ausgeführt in der Hoffnung, durch Einw. von alkoh. HCl auf Biosen zu Glucosiden dieser letzteren zu gelangen; die Rk. verlief aber nicht in dem erwarteten Sinne, sondern es trat stets Hydrolyse ein, u. es resultierten lediglich die Glucoside der Monosen. Die Erscheinungen sind deshalb von Interesse, weil die Hydrolyse unter Umständen eintritt, unter welchen H_2O anscheinend ausgeschlossen ist, und unter denen bei Eintritt einer Alkoholyse acetalartige Substanzen erwartet werden mußten. — 5 g trockner *Maltose* wurden mit 40 ccm trocknem CH_3OH aufgeschlämmt, bei −20° mit HCl-Gas gesättigt und das Gemisch im geschlossenen Rohr 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen; die Unters. des Reaktionsprod. ergab die Ggw. von *α-Methylglucosid*, $C_6H_9O(OH)_4(OCH_3)$, F. 164—165°, sonstige kristallinische Prodd. waren nicht nachzuweisen. Mannigfache Abänderungen der

Versuchsbedingungen waren ohne wesentlichen Einfluſs auf das Versuchsergebnis. — Bei analog ausgeführten Verss. mit *Laktose* und *Saccharose* wurde gleichfalls lediglich α-Methylglucosid gewonnen. (Monatshefte f. Chemie **24**. 357—63. 17/7. [19/3.*] Graz. Chem. Inst. d. k. k. Univ.) HENLE.

N. Demjanoff, *Über das Verhalten von Trimethylenmethyljodid zu Ätzkali.* Der von GUSTAVSON und ZELINSKY schon gefundenen leichten Zersetzbarkeit des Trimethylenringes reiht Vf. ein neues Beispiel an. Der Zweck der Verss. war, aus Trimethylenmethyljodid durch Abspaltung von Jodwasserstoff den *Kohlenwasserstoff* (I.) zu erhalten. Es entstand jedoch *Erythren*, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$. Im ganzen die Vorschriften von DALLE (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 123; Bull. Acad. roy. Belgique **1902**. 36; C. **1902**. I. 913) einhaltend, erhielt Vf. das *Trimethylencarbinol* (II.) vom Kp_{745}. 122—124° zu 52%. Das *Trimethylenmethyljodid*, aus dem A., J und rotem P dargestellt, hat den Kp_{754}. 134°. Dieses Jodid wurde mit gepulvertem KOH versetzt u. zum Schluſs schwach erwärmt. Es entstand ein im Kältegemisch fl. werdender KW-stoff, welcher in äth. Lsg. unter Zusatz von Brom Kristalle der *Verbindung* $C_4H_6Br_2$, F. 51°, ergab. Diese Verb. scheint identisch mit den Verbb. zu sein, welche GRINER (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 723; **117**. 553) u. THIELE (LIEBIGs Ann. **308**. 33) aus Erythren und Brom erhielten. Durch Überschuſs von Brom in Chloroformlsg. entstand *Tetrabromerythren*, F. 115—116°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 375—81. 30/5. Moskau. Chem. Lab. des Landw. Inst.) DAUGE.

I. $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2$ II. $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2OH$

H. Euler, *Über die Verseifungsprodukte der Diazoester.* Die Diazoester hat BAMBERGER, wie bekannt, wegen ihrer raschen Kuppelung u. ihrer Verseifbarkeit zu n. Diazotat anfangs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 225) für n. Ester angesehen, sie aber bald darauf (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 829) aus theoretischen Gründen der Isoreihe zugewiesen; HANTZSCH (LIEBIGs Ann. **325**. 232; C. **1903**. I. 631) dagegen hält die Diazoester für *anti*-Diazoverbb., da nach seinen Verss. ihre Verseifung *anti*- und nicht *syn*-Diazotate ergibt. Auf Veranlassung von BAMBERGER hat Vf. diese Differenzen aufzuklären gesucht; er studierte das Verh. der Verseifungsprodd. von Diazo- u. p-Bromdiazobenzolmethylester gegen α- u. β-Naphtol u. fand, daſs BAMBERGERs Resultate die richtigen sind. — Bei den vergleichenden Verss. über die *Kuppelungsfähigkeit von α- u. β-Naphtol* wurde eine Lsg. von 1 g K-p-Bromisodiazotat in 20 ccm W. auf 4 Röhren verteilt; in zweien der Röhren wurde das Isodiazotat dann in die *n*-Verb. umgewandelt. — Die Isodiazotatlsgg. färbten sich mit α-Naphtol momentan intensiv rot, mit β-Naphtol trat nach 2 Stdn. Gelbfärbung und erst nach 12 Stdn. Rotfärbung ein. Die *n*-Diazotatlsgg. wurden von α-Naphtol in 5—10 Sek., von β-Naphtol auch nach 12 Stdn. noch nicht gefällt. — Zur *Darst. von Diazobenzolmethylester*, $C_6H_5\cdot N_2\cdot OCH_3$, wurden 20 g Anilin mit 2,5 Mol.-Gew. HCl übergossen u. mit 1 Mol.-Gew. Na-Nitrit, gel. in 50 g W., diazotiert; die auf 200 g verd. Lsg. wurde unter Umrühren in 300 g 75%ig. KOH einflieſsen gelassen, das KCl abgesaugt, das Filtrat rasch auf 115—120° erhitzt u. auf dieser Temperatur bis zur B. einer bröckligen M. erhalten. Dann wurden bei 100° 250—300 g h. W. hinzugegeben, das aufschwimmende Harz entfernt, das getrocknete K-Salz in w. A. gel. und mit Ä. gefällt. Perlmutterglänzende Blättchen, aus deren Lsg. Ag-Nitrat direkt reines Ag-Isodiazotat ausschied. Zur Umwandlung in den Diazoester wurde 1 g des letzteren mit 1 g CH_3J 20 Stdn. bei 0° im Dunkeln digeriert; dann wurde in äther. Lsg. mit $^1/_4$-n. (1%ig.), $^5/_4$-n. (5%ig.) und 7,5-n. (30%ig.) NaOH verseift und mit α- u. β-Naphtol gekuppelt. Während das K-Isodiazotat auch nach Stunden keine Färbung oder Fällung zeigte, trat bei den Ver-

seifungsprodd. die Kuppelung sehr rasch ein, und zwar bei Verwendung von 1- u. 5%ig. NaOH fast momentan, bei Verwendung 30%ig. Lauge nach etwa 2 Min. Die Verseifungsprodukte sind demnach unzweifelhaft *n*- oder *syn*-Diazoverbb. — Analog waren auch die Resultate mit *p-Bromdiazobenzolmethylester*, $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot OCH_3$; selbst als die Konzentration der Verseifungsprodd. nur 0,005fach n. war, gab *α*-Naphtol bereits nach 4 Min. eine Färbung, die an Intensität einer 0,2%ig. wss. Eosinlsg. gleich war; mit *β*-Naphtol trat nach 1 Minute Fällung ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2503—8. 25/7. [10/7.] Stockholm. Högskola.) STELZNER.

Hugo Voswinckel, *Über Hydrazidine* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3272; C. **1902**. II. 1251). Das Chlorhydrat des *Äthenyldiphenylhydrazidins* (*Acetphenylhydrazidphenylhydrazons*), $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, HCl, kann man aus salzsaurem Acetimidoäther + Phenylhydrazin in A., sowie aus Methylformazyl durch Reduktion mit Schwefelammonium und Fällen mit konz. HCl darstellen. Blättchen aus lauwarmem 40%ig. A. + konz. HCl; F. 142° nach vorhergehender Bräunung. — Die aus dem Salz abgeschiedene freie Base oxydiert sich äußerst rasch zu *Methylformazyl*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$; hellorange Nadeln aus verd. A.; F. 121°. — Bei 8tägigem Einw. von Phenylhydrazin auf eine alkal. Lsg. von Benzimidoätherchlorhydrat bildet sich salzsaures *Benzenylphenylhydrazidin* (*Benzamidphenylhydrazon*, *Phenylamidrazon*), $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$, HCl, neben *Phenylformazyl*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. Letzteres fällt beim Vermischen der dunkelvioletten Lsg. mit konz. HCl u. Zugeben von W. aus. Das Hydrazidinsalz, $C_{13}H_{13}N_3 \cdot HCl + {}^1/_2H_2O$, kristallisiert aus wenig W. + konz. HCl in durchsichtigen Prismen, die bei 110° wasserfrei werden und bei 132° schm. — Die freie Base ist ein Öl, das sich bald dunkel färbt. — Mit Phenylisocyanat vereinigt sich das Amid zum *Benzenylcarbanilphenylhydrazidin* (*Benzcarbanilidphenylhydrazon*), $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; sternförmige Prismen aus A.; F. 168° unter Zers. — *Phenyläthenylphenylhydrazidin* (*Phenylacetamidphenylhydrazon*, *Benzylamidrazon*). Das Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$, HCl, entsteht aus Phenylacetimidoätherchlorhydrat und Phenylhydrazin in A., neben Benzylformazyl. Wasserhelle Prismen aus W. + konz. HCl; F. 226° unter Zers.; ll. in A., zwl. in k. W. — Die freie Base kristallisiert aus Bzl.-Lg. in wasserhellen, dicken Plättchen; F. 70° unter Dunkelfärbung. — *Benzylformazyl*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. Zinnoberrote, sehr stark metallglänzende Blättchen aus A + W.; F. 127°; wird von Schwefelammonium zu *Phenyläthenyldiphenylhydrazidin* (*Phenylacetphenylhydrazidphenylhydrazon*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, reduziert; wasserhelle, sternförmig gruppierte Prismen, die sich leicht oxydieren und deshalb auch den F. 127° der Formazylverb. zeigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2483 bis 2487. 25/7. [6/7.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

M. Gurewitsch, *Einfluß von Alkalien auf die Entwicklungsgeschwindigkeit organischer Entwickler*. Die organischen Entwickler bestehen gewöhnlich aus der Muttersubstanz, Na_2SO_3 und einem Alkali. Vf. weist nun zuerst nach, daß Pyrokatechin und Adurol auch ohne Na_2SO_3 ebenso schnell entwickeln, um darauf auf den Einfluß des Alkalis überzugehen. Die Methode der Best. der Entwicklungsgeschwindigkeit, welche als der reziproke Wert der Entwicklungsdauer definiert wird, wird beschrieben. Auf Grund seiner in 17 Tabellen niedergelegten und an einer größeren Anzahl von Entwicklern gemachten Unterss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Das Maximum der Geschwindigkeit tritt bei derjenigen Alkalimenge ein, welche zur B. von Phenolaten erforderlich ist, d. h. zur Substitution der OH-Gruppen durch Metall. — 2. Die Rolle des Alkali übernehmen alle in W. l. Amine. — 3. Die Geschwindigkeit ist annähernd umgekehrt proportional

der Konzentration. — 4. NaOH ist eine stärkere Base als KOH, K_2CO_3 dagegen stärker als Na_2CO_3. Na_3PO_4 ist eine schwache — die Amine sind starke Basen. — 5. Bei gleicher Alkalikonzentration entwickeln o-Verbb. schneller als p-Verbb., eine Carboxyl- oder Sulfogruppe vermindert, eine Amidogruppe erhöht die Entwickelungsgeschwindigkeit. Eingeführtes Halogen wirkt verschieden je nach der Natur des Alkalis. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 498—513. 1/7. [März.] Jurjew [Dorpat]. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

Friedrich J. Alway, *m-Nitronitrosobenzol*. Diese Verb. wurde nach dem vor kurzem (S. 428) beschriebenen Verf., wie folgt, dargestellt: Zu einer Lsg. von 5 g *m-Dinitrobenzol* in 50 ccm A. fügte man 6 ccm Eg., und dann portionsweise 3 g Zinkstaub, verd. die braune Lsg. mit 75 ccm W., goſs in 200 ccm 10%ig. $FeCl_3$-Lsg. ein und destillierte mit Dampf. Die ersten 75—80 ccm des Destillats sind smaragdgrün gefärbt und scheiden beim Zufügen von W. das *m-Nitronitrosobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO$, als blaugrünen Nd. ab. Fast farbloses oder blaugrünes, sich am Licht langsam gelblichgrün färbendes Pulver aus A.; F. 85° (korr.); in einem Fall wurden auch lange, blaugrüne Nadeln von F. 81—82° (korr.) erhalten. — Lieferte mit Anilin in A.-Eg. *m-Nitroasobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$; orangerote Nadeln aus A.; F. 81—82° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2530—31. 25/7. [15/7.] University Place, Neb., U. S. A.) STELZNER.

P. Petrenko-Kritschenko und **A. Konschin**, *Einfluſs des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Ketonen mit Phenylhydrazin*. Bei den von PETRENKO-KRITSCHENKO bisher gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Ketonen und Phenylhydrazin wurde als Medium wss. A. angewandt. Die dabei gezogenen Schlüsse sollten nun auf ihre Konstanz bei Ggw. anderer Lösungsmittel wie Bzl., Nitrobenzol, PÄe. von 50—77° (Hexan) und Eg. geprüft werden. Die in Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 146; C. **1903**. I. 1129 gefundenen Regelmäſsigkeiten gelten ausschlieſslich für wss.-alkoh. Lagg. Die wie früher mit $^1/_{100}$-n. Lagg. bei 15—18° gefundenen halbstündigen Reaktionsgeschwindigkeiten sind:

	Bzl.	Nitrobenzol	PAe.	Eg.
Aceton	28,9	34,9	55,3	65,2
Diäthylketon	2,2	8,2	9,3	48,7
Adipinketon	10,8	10,6	31,3	83,8
Hexamethylenketon . .	67,2	44	64,5	64
Suberon	17,4	22,8	31,5	76,8

Die höhere Reaktionsfähigkeit cyklischer Ketone wird aber durch das Lösungsmittel nicht alteriert. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 404—6. 30/5. Odessa. Univ.) DAUGE.

P. Petrenko-Kritschenko und **E. Kestner**, *Einwirkung von sauren Kaliumsulfit auf Ketone*. Im Anschluſs an die Unterss. von PETRENKO-KRITSCHENKO über die Reaktionsgeschwindigkeit aliphatischer u. cyklischer Ketone (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 432; Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1702; C. **1901**. II. 285 u. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 46; C. **1903**. I. 1129) haben Vff. die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Vereinigung von $KHSO_3$ mit einer Anzahl von offenen und ringförmigen Ketonen durch Titration mittels Jod bestimmt. Die Zahlen zeigen, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit bei cyklischen Ketonen im allgemeinen gröſser ist, als die bei aliphatischen. Die bei der Vereinigung mit Phenylhydrazin sich ergebende Reihenordnung der Ketone dagegen wird durch diese Zahlen nicht gestützt. Der Grund davon ist vielleicht die Umkehrbarkeit obiger Reaktion. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 406—8. 30/5. Odessa. Univ.) DAUGE.

A. Kldiaschwili, *Zur Charakteristik der Ketonreaktionen.* Die von PETRENKO-KRITSCHENKO angeregte Untersuchung bestätigt die erhöhte Reaktionsfähigkeit der cyklischen Ketone. Die Arbeit bringt zum Teil eine Wiederholung der Unterss. von PETRENKO-KRITSCHENKO und ELTSCHANINOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 374; Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1699; C. **1901**. II. 284). Diese Verss. sind mit reinerem A. durchgeführt u. geben andere Zahlen, ohne jedoch die Bedeutung der alten zu verändern. Zur Vervollständigung wurden Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Phenylhydrazin und Salzen einer Ketosäure: der Acetondiessigsäure gemessen. Der Ringschluſs durch zweiwertiges Metall scheint auch hier erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zu bedingen, doch ist die Frage noch offen, da der spezifische Charakter der Metalle eine Rolle zu spielen scheint, wie an Salzen der Lävulinsäure nachgewiesen wurde. Folgende Tabelle illustriert dieses:

Acetondiessigsaures	Mn . .	18,50%	Lävulinsaures	Ca	25,00%
„	Mg . .	18,75%	„	Sr	21,00%
„	Ba . .	14,50%	„	K	21,5 %
„	K . .	10,00%	„	Na	20,25%
„	Na . .	13,75%			

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 515—18. 1/7. [23/3.] Odessa.) DAUGE.

Paul Thibault, *Über die Einwirkung des Wismutoxydhydrats auf die der Gallussäure isomeren Säuren und seine Verbindung mit der Pyrogallocarbonsäure.* (Vgl. S. 343.) Durch 10tägige Einw. von gelatinösem Wismutoxydhydrat auf überschüssige Pyrogallocarbonsäure im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur, Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Alkohol und Trocknen desselben über H_2SO_4 erhält man die *Wismutpyrogallocarbonsäure*, $C_7H_5O_6Bi = (OH)_2C_6H_2(COOH)\cdot O\cdot Bi\cdot O$ oder $(OH)(COOH)C_6H_2<O_2>Bi\cdot OH$. Goldgelbes, aus prismatischen Nadeln bestehendes Pulver, zers. sich, ohne zu schm., bei 195—200°, l. in den Mineralsäuren und Ätzalkalien, unl. in sd. Essigsäure u. den neutralen Lösungsmitteln, D^{18}. 3,51. Färbt sich mit $FeCl_3$ vorübergehend blau, bildet ein kristallinisches Ammoniumsalz, $C_7H_5O_6BiNH_3$, u. ein kristallinisches Dinatrium- u. Dikaliumsalz, $C_7H_3O_6BiNa_2$. — Läſst man die Pyrogallocarbonsäure bei Wasserbadtemperatur oder bei Luftzutritt auf das Wismutoxydhydrat einwirken, so entsteht unter CO_2-Entw. braunes $C_6H_2O_6Bi_2 + 2H_2O$. Ein Anilid der Wismutpyrogallocarbonsäure ließ sich nicht darstellen. — Die Phloroglucincarbonsäure bildet in der Kälte keine analoge Bi-Verb., in der Hitze entsteht ziegelrotes $C_6H_3O_6Bi_3$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 680—82. 5/7. Paris. Lab. f. pharm. Chem. d. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Rud. Wegscheider u. **Peter v. Ruánov**, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.* XI. Abhandlung. *Verhalten der Hemipinestersäuren gegen Hydrazinhydrat und gegen Thionylchlorid.* Zwecks Erlangung weiterer Beweise für die Konstitution der Hemipinestersäuren (vgl. Monatshefte f. Chemie **23**. 369; C. **1902**. II. 203) wurde versucht, einerseits die Estersäuren in Hydrazidsäuren überzuführen und diese zu Abkömmlingen der Aminodimethoxybenzoesäuren abzubauen, andererseits durch Umwandlung der Estersäuren in Esterchloride und dieser letzteren in Amidsäureester die Aminodimethoxybenzoesäuren noch auf einem zweiten Wege zu gewinnen. Beide Versuchsreihen führten nicht zum Ziele.

Einw. von Hydrazinhydrat auf die Hemipinmethylestersäuren. Unterwirft man die durch sechsstündiges Kochen von Hemipinsäureanhydrid mit CH_3OH zu erhaltende *Hemipin-a-methylestersäure* vom F. 121—122° der Einw. von Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur, so resultiert lediglich das Hydrazin-

salz der Hemipin-a-methylestersäure; bei Siedehitze dagegen reagiert nicht nur das veresterte, sondern auch das freie Carboxyl mit dem Hydrazinhydrat, und man erhält *Hemipinsäuredihydrazid*, $C_6H_2(OCH_3)_2(CONHNH_2)_2$, sehr zersetzliche Kristalle, F. 215°, wl. in W. Durch Kochen mit A. wird diese Verb. verwandelt in *Hemipinhydrazid*, $C_6H_2(OCH_3)_2\langle\begin{matrix}CO\cdot NH\\|\\CO\cdot NH\end{matrix}$ oder $C_6H_2(OCH_3)_2\langle\begin{matrix}C=N\cdot NH_2\\>O\\CO\end{matrix}$, Nadeln aus A. vom F. 227—229°, die sich beim Erhitzen unter Entw. von Methylamin zers. — Die durch Veresterung der Hemipinsäure mit CH_3OH u. HCl in der Siedehitze zu gewinnende *Hemipin-b-methylestersäure* (F. 136—137°) verhält sich gegen Hydrazinhydrat ebenso wie die a-Estersäure; in der Kälte entsteht Hydrazinsalz, in der Hitze wird Hemipinsäuredihydrazid gebildet.

Bei Einw. von Thionylchlorid auf Hemipin-b-methylestersäure entsteht in erheblicher Menge Hemipinsäureanhydrid. Auch durch direkte Behandlung des Rohprod. der Einw. von Thionylchlorid auf die b-Estersäure ist das Amid derselben nicht zu erhalten; dagegen werden bei diesem Verf. beträchtliche Mengen Hemipin-a-methylestersäure gewonnen. Es ist zu vermuten, daſs unter der Einw. des SO_2Cl_2 zunächst das Chlorid der b-Estersäure entsteht und dieses sich teilweise in das Chlorid der a-Estersäure umlagert; das wss. NH_3 führt dann beide Chloride in die Estersäuren über. — Durch Eintragen des Einwirkungsprod. von SO_2Cl_2 auf die b-Estersäure in sehr konz. (46,6%ig.) NH_3 wurde neben Hemipinimid, Hemipinsäure u. Hemipin-a-methylestersäure eine *Verbindung* von der Zus. $C_{10}H_{14}O_5N_2$ (?) gewonnen, die möglicherweise das NH_4-Salz einer Hemipinamidsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2\cdot(CONH_2)(CO_2NH_4)$, darstellt: Kristalle aus A., die bei 203—205° unter Zers. schm., darauf zu Nadeln erstarren u. bei 221—223° von neuem schm. Beim Kochen mit W. gibt diese Substanz Hemipinimid; ihre Lsgg. zeigen grüne Fluoreszenz. (Monatshefte f. Chemie **24**. 375—90. 17/7. [7/5.*] Wien. I. chem. Univ.-Lab.) HENLE.

A. Sabaneeff u. E. Rakowsky, *Über cyklische Isonitrile und deren Derivate.* 5. Mitteilung. *Über Dithiooxanil und dem daraus entstehenden Nitril. Dithiooxanil*, $S_2\cdot C_2NC_6H_5$ (vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 404; C. **1902**. II. 121) wird am besten, wie folgt, dargestellt: zu 62 g KOH, welche in 340 ccm absol. A. gelöst werden, fügt man unter Kühlung 23,6 ccm Tetrabromacetylen u. 40 ccm Anilin hinzu. Nach Beendigung der Rk. werden 56 g Schwefelblumen u. nach 24stünd. Stehen oder Aufkochen 1,8 l H_2O zugegeben, dann wird filtriert. Aus dem Filtrat fällt man das Anil durch CO_2 oder sehr verd. HCl u. wäscht es mit Methylalkohol und Ä. Ausbeute 25%. Gelbliches Pulver, welches bei langsamem Erhitzen den F. 128—129° zeigt. Die trockene Substanz ist beständig, wl. in Methylalkohol, A., Bzl., mehr l. in $CHCl_3$ und CS_2, doch verharzen diese Lsgg. leicht, so daſs das Prod. unrein wird. Der Stoff reagiert sehr energisch mit NH_3 und Aminen, welche Reaktionsprodd. zu beschreiben sich Vff. vorbehalten.

Die Einw. von Cu auf Dithiooxanil (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 234; C. **1901**. II. 27) haben Vff. genauer untersucht. Elektrolytisch gefälltes Cu wird mit Dithiooxanil im Vakuum erhitzt. Die Rk. beginnt bei 150—160°. Es scheidet sich das *Nitril*, $C_6H_5\cdot\overset{C}{\underset{C}{\|}}>N$, in Tropfen ab, welches bald zu *Dicyanostilben*, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot CN\\C_6H_5\cdot C\cdot CN'\end{matrix}$ F. 157°, erstarrt.

Schlieſslich sprechen Vff. die Vermutung aus, daſs Isonitrile durch Einw. von W. in Glykolsäure und Amine, cyklische Nitrile in substituierte Glykolsäuren und NH_3 zerfallen müſsten. Im Spezialfall müſste Mandelsäurenitril ein Zwischenprod. vorstellen u. durch wasserabspaltende Mittel ein cyklisches Nitril geben. Letzterer Vers. verlief aber bisher resultatlos. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 461—66. 1/7. [MÄRZ.] Moskau. Anorg. u. phys.-chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

H. Wieland, *Zur Kenntnis der sog. Styrolnitrosite. Über eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure.* Zwischen den aliphatischen und den gemischt-aromatischen Nitrositen besteht der prinzipielle Unterschied, daſs erstere nach J. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2323. 3721; C. **1902**. II. 431. 1403) neben einer Bisnitrosogruppe den Salpetrigsäurerest enthalten, während in letzterem beide Stickstoffatome an Kohlenstoff gebunden sind. Letztgenannte Verbindungsklasse, die von TÖNNIES entdeckt u. besonders von ANGELI näher untersucht wurde, bezeichnet Vf. (vergl. auch LIEBIGs Ann. **328**. 154) als *Pseudonitrosite*. — Die Angaben von SOMMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1328; **29**. 356) über die Styrolnitrosite bedürfen einiger Korrekturen. — Zur *Darst. des Styrolpseudonitrosits* (SOMMERs *α-Styrolnitrosit*) leitet man in eine stark gekühlte Lsg. von 10 g Styrol in 60 ccm Ä. die nitrosen Gase aus As_2O_3 + HNO_3 ein, bis die Fl. hellgrün gefärbt erscheint, läſst dann 2 Stdn. in der Kälte stehen u. wäscht den Nd. mit Ä. — Ausbeute 70—80%. — Das Präparat schm. ebenso wie eine durch Einw. konz. Na-Nitritlsg. auf Styrol in Eg. bereitete Probe bei 129° unter Zers. (SOMMER: 158°); es ist in keinem Solvens unverändert l. — Durch ½-stünd. Kochen mit der 6—8-fachen Menge A. wird es zum *β-Styrolnitrosit* SOMMERs isomerisiert. — Die Angabe SOMMERs, daſs bei längerem Kochen des *α*-Nitrosits mit W. Phenylnitrosoäthylen und Benzonitril entstehen, ist unzutreffend; zwar tritt Geruch nach ersterer Verb. auf, doch besteht die Hauptrk. in einer Umwandlung der *α*-Verb. in das *β*-Derivat. Letzteres ist sehr beständig, schm. bei 96° und zers. sich bei 150°; aus der farblosen Lsg. in Ätzalkalien wird es von SS. unverändert wieder gefällt. — Beim Kochen mit SS. spaltet es Hydroxylamin ab und liefert eine Verb. $C_6H_7O_3N$, die jedoch nicht, wie SOMMER glaubt, der *Nitrophenylacetaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CHO$, sondern *ω-Nitroacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ (LUCAS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 602; C. **99**. I. 870; THIELE, HAECKEL, LIEBIGs Ann. **325**. 1; C. **1903**. I. 286), ist. — Das *β*-Styrolnitrosit ist demnach *ω-Nitroacetophenonoxim*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. — Die Zerlegung mit HCl geht nicht glatt von statten; neben der Verseifung läuft eine Spaltung in *Benzonitril*, CO_2 und $NH_2 \cdot OH$ einher, und gleichzeitig zers. sich ein Teil des entstandenen *ω*-Nitroacetophenons in *Benzoesäure* und *Nitromethan*. — Relativ am glattesten zerfällt das Oxim beim ½-stünd. Kochen mit 8 Tln. 25%iger H_2SO_4 oder bei kurzem Kochen mit konz. HCl + der 1½-fachen Menge $SnCl_2$. — Durch letzteren Zusatz wird die erneute Oximierung verhindert (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 813) und das frei werdende Hydroxylamin zu NH_3 reduziert.

Sd. Essigester wirkt anders als A. auf das Styrolpseudonitrosit ein; es entsteht zunächst eine tief grüne Lsg., die wahrscheinlich eine (allerdings nicht isolierbare) echte Nitrosoverb. enthält; bald aber färbt sich die Fl. gelb, und alkoh. NH_3 fällt nunmehr das NH_4-Salz des *ω*-Nitroacetophenons zu 50% der Theorie aus; im Rückstand bleibt ein hellgelbes, stechend riechendes Öl unbekannter Zus. — Der Zerfall des Styrolpseudonitrosits ist demnach analog der Bildung von 2 Mol. Benzaldoxim aus 1 Mol. Bisnitrosylbenzyl:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_2O_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5 \cdot CH : N \cdot OH$$

(BEHREND, KÖNIG, LIEBIGs Ann. **263**. 214), und das Pseudonitrosit muſs die Konstitution $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot N_2O_2 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot C_6H_5$ einer Nitrobisnitrosylverb. besitzen. — Mit Anilin reagiert es unter lebhafter Entw. von *Stickoxydul* und B. einer Verb. $C_{14}H_{14}O_2N_2$, die TÖNNIES $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ und SOMMER $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ formuliert hat, die aber in Wirklichkeit *α-Phenyl-α-anilino-β-nitroäthan*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NO_2$, ist. — Das bei dieser Rk. auftretende N_2O ist als Anhydrid der *untersalpetrigen Säure*, $HO \cdot N : N \cdot OH$, aufzufassen, welche sich auch bei der Einw. anderer Basen auf das Styrol-

pseudonitrosit bildet. — In NaOH ist das Pseudonitrosit mit gelber Farbe unter Entw. von etwas N_2O l.; gleichzeitig entstehen Benzaldehyd und Nitromethan:

$$[C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot NO_2)-]_2N_2O_2 \longrightarrow N_2O + H_2O + 2C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:NO\cdot ONa \longrightarrow 2C_6H_5\cdot CHO + 2CH_2:NO\cdot ONa;$$

das Hauptprod. ist jedoch eine durch CO_2 fällbare, gelbe, amorphe S. vom Zersetzungspunkt 92°, die nicht näher charakterisiert werden konnte; in der Lsg. ist Na-Hyponitrit nachweisbar. — Die untersalpetrige S. läfst sich als Ag-Salz isolieren, wenn man die Zers. mit Na-Äthylatlsg. bei 40—50° vornimmt; hierbei entsteht gleichzeitig das Na-Salz des *Phenylnitroäthanoläthers*, $C_6H_5\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH:NO\cdot ONa$, eine beim Erhitzen heftig verpuffende, mit Diazobenzolsulfosäure unter Rotfärbung kuppelnde M. — Der freie Äther konnte nicht rein isoliert werden, da er leicht in Benzaldehyd, A. und Nitromethan, bezw. A. und *Phenylnitroäthylen*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot NO_2$, zerfällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2558—67. 25/7. [10/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

August Klages, *Über das Propenylbenzol* (*Erwiderung an Herrn Kunckell*). In neuerer Zeit ist das *Propenylbenzol*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_3$, von KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2252; C. **1902**. II. 586) durch Einw. von Pyridin auf 1^1-Chlorpropylbenzol, $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_3$, u. von KUNCKELL u. DETTMAR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 771; C. **1903**. I. 834) aus α-Chlor-β-brompropenylbenzol, $C_6H_5\cdot CCl:CBr\cdot CH_3$, durch Reduktion mit Na + A. in Ä. dargestellt worden. — K. und D. gaben die D^{15}. 0,908 und den Kp. 167—170° an; KL. fand l. c. ebenfalls die D_4^{19}. 0,9083, beobachtete aber bei Wiederholung seiner Verss. im gröfseren Mafsstabe, dafs die durch Erhitzen mit Pyridin gewonnenen Präparate eine gröfsere D. und einen um 8—9° höheren Kp. besitzen. — Behandelt man derartige Proben mit Na + A. in Ä., so verunreinigen sie sich anscheinend mit etwas *n*-Propylbenzol u. zeigen dann die von K. u. D. gefundenen Konstanten. — Andererseits ist nicht ausgeschlossen, dafs der nach dem Pyridinverfahren bereitete KW-stoff etwas Phenyltrimethylen: $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5\cdot \overline{CH\cdot CH_2\cdot CH_2}$ enthält, welches eine gröfsere D. und einen höheren Kp. als die Verb. mit offener Kette besitzen mufs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2572—74. 25/7. [14/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

Johannes Thiele u. **Fritz Straus**, *Über die Addition von Chlorwasserstoff an Dibenzalaceton*. Übergiefst man 10 g Keton mit 100 ccm absol. Ä. und leitet unter Umschwenken auf die Oberfläche des Ä. HCl-Gas, so ist in 10 Min. eine tiefgelbe Lsg. entstanden, aus welcher bald *Dibenzalacetonmonochlorhydrat* (*Cinnamenyl-β-chlorbenzylketon*), $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot C_6H_5$, auskristallisiert. Durch Waschen mit Ä. wird das gelbe Rohprod. farblos. Blättchen aus CS_2 oder Ä., die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 84—95° unter Gelbfärbung und HCl-Entw. partiell schm.; beim Aufbewahren ist das Präparat ziemlich beständig, beim Erhitzen im Vakuum zerfällt es in Dibenzalaceton und HCl; mit rauch. HCl färbt es sich gelb; mit äth. HCl liefert es das schon von VORLÄNDER u. MUMME (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1473; C. **1903**. I. 1348; vgl. BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2682; C. **1901**. II. 973) beschriebene rote *Dibenzalacetonbischlorhydrat*, das im Vakuum, sowie in Berührung mit W. sofort beide Mol. HCl verliert. — *Dibromid des Monochlorhydrats*, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot C_6H_5$, in Chlf. bei —15° unter Lichtabschlufs dargestellt; konzentrisch gruppierte, farblose Nädelchen aus CS_2, bezw. Chlf.-PAe.; F. 128°. — Das rote *Bi*schlorhydrat liefert mit Brom unter Abspaltung von 2 Mol. HCl das CLAISENsche farblose *Dibenzalacetontetrabromid*, $(C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr)_2CO$, vom F. 212—213°. — Die VORLÄNDERsche Auffassung, dafs das rote Bischlorhydrat die Formel $(C_6H_5\cdot CHCl\cdot$

$CH_2)_2CO$ eines *β,β'-Dichlordibenzylketons* hat, erscheint den Vff. unzutreffend, einerseits weil in diesem Fall die Einführung von 2 Chloratomen in das farblose Dibenzylaceton ein stark gefärbtes Produkt erzeugen würde, während 4 Bromatome, bezw. 2 Bromatome + 1 Chloratom das gleiche Keton ungefärbt lassen, u. andererseits, weil bei dem Zerfall des Bischlorhydrats nicht intermediär das unter diesen Bedingungen beständige Monochlorhydrat erhalten wird. — Die Vff. ziehen deshalb den Schluſs, daſs im Bischlorhydrat keines der HCl-Mol. ebenso gebunden ist wie im Monochlorhydrat, und daſs die Umwandlung des letzteren in ersteres von einer Umlagerung begleitet ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2375—78. 25/7. [29/6.] Straſsburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

E. Erlenmeyer jun, *Über die Entstehung und Umwandlung der Cinnamoylameisensäure.* Bei der Darst. der *Cinnamoylameisensäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, nach CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2472) aus Benzaldehyd u. Brenztraubensäure hinterblieb nach Abtrennung der Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 817 (C. **1901**. I. 1038) beschriebenen Oxolaktoncarbonsäure ein saures Öl, das beim Behandeln mit W. in einigen Fällen kristallinisch erstarrte. Diese Substanz ist eine (ihrer Natur nach bisher nicht aufgeklärte) feste *Cinnamoylameisensäure*, welche die gleichen Rkk. wie die bisher bekannte fl. Modifikation gibt. Man erhält sie leicht durch allmähliches Zugeben einer Lsg. von 3 g Ätznatron in 30 ccm W. zu einer Mischung von 4,4 g Brenztraubensäure mit 5,3 g Benzaldehyd, Trocknen des nach 5—10 Min. entstandenen Kristallbreies, Lösen desselben in k. W. und Fällen mit verd. HCl. Gelbliche, bei 53—54° schm. Blättchen der Zus. $C_{10}H_8O_3 + H_2O$, die ihr Kristallwasser leicht abgeben und sich dann erst bei 57° verflüssigen; F. des Dibromids 138° unter Zers., des Phenylhydrazons, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, bei 158° unter Zers.; wird von 4%ig. Na-Amalgam zur FITTIGschen *Phenyl-α-oxyisocrotonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot COOH$, reduziert, welche durch zweistündiges Kochen mit verd. HCl in *β-Benzoylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, überführbar ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2527—30. 25/7. [13/7.] Straſsburg. Chem. Inst. von ERLENMEYER und KREUTZ.) STELZNER.

Josef Hecht, *Zur Kenntnis der Phenylitakonsäure.* Löst man *Phenylitakonsäure*, die am zweckmäſsigsten durch Kondensation von 1 Mol. Bernsteinsäureester mit 1 Mol. Benzaldehyd in alkoh. Lsg. bei Ggw. von $2^1/_2$ Mol. Na-Äthylat dargestellt wird, in der fünffachen Menge absol. CH_3OH und sättigt mit HCl, so resultiert *Phenylitakonsäuredimethylester*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$, dickflüssiges Öl von schwach aromatischem Geruch, Kp_{10}. 186°, mit Wasserdampf flüchtig, mischbar in jedem Verhältnis mit Bzl., A., Ä., wl. in Lg., unl. in W. — Kocht man eine alkoh. Lsg. des Dimethylesters mit wss. KCN und verseift das Reaktionsprod. mit KOH, so erhält man *α-Phenyltricarballylsäure* (*α-Phenylpropan-α,β,γ-tricarbonsäure*), $C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$, durchsichtige Prismen aus w. W., F. 110°. (Monatshefte f. Chemie **24**. 367—74. 17/7. [7/5.*] Wien. I. chem. Univ.-Laboratorium.) HENLE.

C. Paal u. **Heinrich Schulze**, *Zur Kenntnis der Chlor- und Bromdiphenacyle.* Die durch Anlagerung von HCl und HBr an die beiden raumisomeren Dibenzoyläthylene, $(:CH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, entstehenden *γ-Halogendiphenacyle* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 168; C. **1902**. I. 421) spalten leicht HHlg ab unter B. von *symm. trans*-Dibenzoyläthylen und kondensieren sich mit Hydrazinhydrat zu 3,6-Diphenylpyridazin; sie sind deshalb γ-Diketone der Formel I. — Die sich bei der Einw. von Na-Äthylat oder alkoh. Kali auf *ω*-Halogenacetophenone bildenden *α-* u. *β-Halogendiphenacyle* (PAAL, DEMELER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2092; C. **96**. II. 872;

PAAL, STERN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 530; C. **99**. I. 839) liefern bei der Reduktion Diphenacyl; sie werden von NH_2, *prim.* Aminen, Hydroxylamin u. Phenylhydrazin entweder garnicht angegriffen oder aber völlig zers.; ebensowenig gelingt es, ohne völlige Zers. aus ihnen W. oder HHlg abzuspalten; durch Erhitzen in A. gehen die α- in die β-Verbb. über. — Für die α- und β-Halogendiphenacyle sind die Formeln II.—V. möglich, von welchen die drei ersten einen, bezw. zwei Enol-

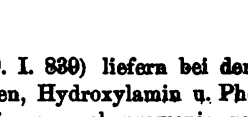
I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHHlg \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$

II. $C_6H_5 \cdot C(OH) : CHlg \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$

III. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHHlg \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$

IV. $C_6H_5 \cdot C(OH) : CHlg \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$

V.



reste enthalten, während die letzte ein α,α'-Diphenyl-α,α'-endoxy-β-halogentetrahydrofurfuran (über diese Nomenklatur vgl. BUSCH, J. pr. Chem. [2] **67**. 201; C. **1903**. I. 1258) versinnbildlicht. — Der direkte Nachweis von Enolgruppen ist in γ-Diketonen, wie bekannt, durch $FeCl_3$ oder Salzbildung nicht möglich. — Nach PAAL u. STERN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1609; C. **1901**. II. 116) vereinigen sich die α- und β-Halogendiphenacyle (im Gegensatz zu den γ-Derivaten) mit Säurechloriden zu gut charakterisierten, sehr beständigen Substanzen, die von k. ätzenden und kohlensauren Alkalien nicht merklich angegriffen und von NH_3, Phenylhydrazin oder Hydrazinhydrat in der Kälte nicht verändert, in der Hitze aber zers. werden. Hierdurch ist es ausgeschlossen, daſs diese Prodd. etwa dem leicht wieder spaltbaren CLAISENschen Benzylidenbrombenzoat (aus Benzaldehyd + Benzoylbromid) analog konstituiert oder aber Derivate des 4-wertigen Sauerstoffs sind. — Da die Körper aus β-Chlordiphenacyl und Acetylbromid, bezw. aus β-Bromdiphenacyl und Acetylchlorid (vgl. unten) identisch sind, müssen in ihnen beide Halogenatome an dasselbe C-Atom gebunden sein. Hierdurch sind für die β-Verbb. die Formeln III. u. V. ausgeschlossen; mit Formel II. wäre die Rk. so zu deuten, daſs zunächst das Enolhydroxyl acetyliert und dann der frei werdende Halogenwasserstoff von der Doppelbindung addiert wird, wobei der H an das Enolkohlenstoffatom treten müſste. — Im Gegensatz zu den β-Verbb. sind die Additionsprodd. aus α-Chlordiphenacyl + Acetylbromid, bezw. α-Bromdiphenacyl + Acetylchlorid voneinander verschieden. Dies lieſse sich (etwas gezwungen) mit der Annahme erklären, daſs die α-Derivate die *cis*-, die β-Derivate aber die *trans*-Form (bezw. umgekehrt) der Ketoenole II. repräsentierten; wenn der Additionsvorgang dann wie bei den β-Verbb. verliefe, so würden die beiden Äthylenkohlenstoffatome ungleich asymm. werden, und die Entstehung zweier verschiedener Racemkörper wäre möglich. — Da jedoch die aus α- u. β-Chlordiphenacyl und Acetylchlorid erhältlichen Anlagerungsprodd., ebenso wie die analogen Bromderivate, nicht identisch sind, so kann sich die Addition auch nicht unter B. nur eines *asymm.* C-Atoms (an welchem die Acetoxygruppe haften müſste) vollzogen haben. Hieraus ergibt sich, daſs die Formel II. in ihren beiden sterischen Konfigurationen nicht als Ausdruck der Konstitution für die α- u. β-Halogendiphenacyle zutreffen kann. — In ähnlicher Weise lassen sich auch die Formeln III. u. V. für die α-Verbb. ausschlieſsen; gegen letztere spricht besonders die Beständigkeit der Säurechloridadditionsprodd. gegen Alkalien. — Es bleibt demnach für die α- u. β-Halogendiphenacyle nur noch die Dienolformel IV. übrig, von der sich vier sterische Konfigurationen ableiten lassen. Diese Formel erklärt die oben angeführten Tatsachen, auch den Übergang der α- in die β-Form, am besten; die Verschiedenheit der Additionsprodd. aus α- u. β-Chlordiphenacyl + Acetylchlorid erscheint hier durch das Vorhandensein des zweiten Enolrestes bedingt, der ebenfalls in einer *cis*- u. einer *trans*-Form auftreten kann, so daſs den erwähnten Verbb. dann die Formeln:

$H\cdot C\cdot CCl_3\cdot CH(O\cdot COCH_3)\cdot C_6H_5$ und $H\cdot C\cdot CCl_3\cdot CH(O\cdot COCH_3)\cdot C_6H_5$
$H_5C_6\cdot C\cdot OH$ $HO\cdot C\cdot C_6H_5$

zukämen. — Mit diesem Symbol läßt sich ferner unschwer auch die Existenz von vier verschiedenen Joddiphenacylen (vgl. das folgende Ref.) deuten. — Welche spezielle räumliche Konfiguration den einzelnen Halogendiphenacylen eigen ist, ist noch nicht zu sagen; die Unfähigkeit zur Ringbildung, welche den bisher bekannt gewordenen Halogendiphenacylen gemeinsam ist, spricht jedoch dagegen, daß einem von ihnen die nebenstehende Konfiguration zukommt. — Ähnlich wie gegen Säurechloride verhalten sich die Halogendiphenacyle auch gegen Halogenwasserstoffsäuren. Die γ-Derivate nehmen diese SS. nicht auf, die α-Derivate werden von ihnen zersetzt, und die β-Derivate liefern mit ihnen beständige Additionsprodukte.

$C_6H_5\cdot C\cdot OH$ $HO\cdot C\cdot C_6H_5$
$Hlg\cdot C$———$C\cdot H$

α-Chlor- und *α-Bromdiphenacyl* [*1,4-Diphenyl-2-chlor(brom)-1,3-butadiën-1,4-diol*] (IV.), die früher nur in Nädelchen erhalten wurden, scheiden sich aus Essigester bei langsamer Kristallisation in wasserklaren, rektangulären Täfelchen ab, die nach Lenk dem rhombischen System angehören. — Auch *β-Chlor-* u. *β-Bromdiphenacyl* sind isomorph u. bilden wasserklare, tafelförmige, höchst wahrscheinlich monokline Kristalle. — In diesen Halogenderivaten sind Hydroxyle nicht direkt nachweisbar; Phenylisocyanat, Acetanhydrid und Thioessigsäure bleiben, letztere selbst bei 150 bis 160°, ohne Einw.; eine Chlf.-Lsg. des β-Bromdiphenacyls ergab mit PCl_5 ein dickes, nicht näher zu charakterisierendes Öl. — Die Säurechloridadditionsprodukte werden durch 1-stünd. Erhitzen der Komponenten auf 100° dargestellt, wobei sich die M. meist grün färbte. — *1,4-Diphenacyl-2,2-dichlor-3-buten-1,4-diol-monoacetat*, $C_6H_5\cdot CH(O\cdot COCH_3)\cdot CCl_2\cdot CH:C(OH)\cdot C_6H_5$, aus Acetylchlorid und α-, bezw. β-Chlordiphenacyl. — *α-Verb.* Nadeln aus A.; F. 106°; ll. in Ä., Essigester, Bzl., Chlf.; etwas schwerer in A.; wl. in PAe. — *β-Verb.* Tafelförmige, wasserklare Kristalle aus A.; F. 98°; Löslichkeit ähnlich wie beim α-Derivat. — *1,4-Diphenyl-2-chlor-2-brom-3-buten-1,4-diol-1-monoacetat*, $C_6H_5\cdot CH(O\cdot COCH_3)\cdot CClBr\cdot CH:C(OH)\cdot C_6H_5$. *$\alpha$-Verb.*, aus α-Chlordiphenacyl und Acetylbromid; Nädelchen aus A.; F. 104°; ll.; scheidet sich aus verdunstendem Ä. in wasserklaren Tafeln vom F. 114° ab, die sich beim Umlösen aus A. in die bei 104° schm. Nadeln umwandeln; beide Modifikationen enthalten kein Lösungsmittel, die Verb. ist also dimorph. — *β-Verb.*, aus β-Chlordiphenacyl + Acetylbromid, bezw. β-Bromdiphenacyl + Acetylchlorid; ist bereits von Paal und Stern (l. c.) als *β-Acetylchlorbromdiphenacyl* beschrieben worden; wasserklare, rhombische Kristalle aus A.; ll. in Ä., Essigester, Chlf., Bzl., etwas schwerer in A., Eg.; kl. in PAe. — Die ebenfalls schon bekannte *α-Verb.*, aus α-Bromdiphenacyl + Acetylchlorid, schm. bei 122°. — *1,4-Diphenyl-2,2-dibrom-3-buten-1,4-diol-1-monoacetat*, $C_{18}H_{16}O_3Br_2$. *α-Verb.*, aus α-Bromdiphenacyl u. Acetylbromid. Nadeln aus A. oder Ä.; F. 124°. — *β-Verb.* Prismen aus A.; F. 103°; zll., außer in PAe.; färbt sich am Licht u. bei längerem Aufbewahren gelblich. — Die von Paal und Stern erwähnten Additionsprodd. mit Benzoylchlorid konnten nicht wiedererhalten werden; ebensowenig wirkten o- u. m-Phtalylchlorid ein, bezw. gaben undefinierbare Öle.

Halogenwasserstoffadditionsprodukte. Die α-Halogendiphenacyle werden von HCl und HBr unter B. öliger, augenscheinlich ω-Halogenacetophenon enthaltender Prodd. zers.; die beständigeren β-Verbb. nehmen in Eg. von 10° die SS. leicht auf. Nach $^1/_2$-stünd. Stehen gießt man das Prod. in W., extrahiert mit Essigester, schüttelt mit Sodalsg. und trocknet mit Glaubersalz. — *(β)1,4-Diphenyl-2,2-dichlor-3-buten-1,4-diol*, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CCl_2\cdot CH:C(OH)\cdot C_6H_5$, aus β-Chlordiphenacyl + HBr. Nadeln aus A.; F. 164° unter Aufschäumen; wird von sd. verd. A.

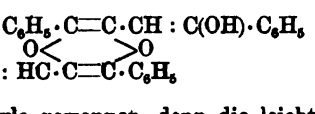
langsam zers., von h. wasserfreien Solvensien dagegen unverändert gel.; ll. in Chlf., Aceton, Essigester, Bzl., etwas schwerer in Eg.; sl. in A., Ä.; kl. in PAe.; liefs sich nicht acetylieren; reagierte mit Soda, Hydrazinhydrat, Phenylisocyanat u. $Mg(OH)_2$ in A. entweder gar nicht oder unter Zers. — *(β-)1,4-Diphenyl-2-chlor-2-brom-3-buten-1,4-diol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CClBr \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$, aus β-Chlordiphenacyl + HBr. Nadeln aus Bzl.-PAe.; F. 155° unter Aufschäumen (Entw. von HCl u. HBr); Löslichkeit wie bei der Dichlorverb. — *Stereoisomere Verb.* $C_{16}H_{14}O_2ClBr$, aus β-Bromdiphenacyl + HCl; Nadeln aus Bzl.-PAe.; F. 160° unter Aufschäumen; l., aufser in PAe. — *(β-)1,4-Diphenyl-2,2-dibrom-3-buten-1,4-diol*, $C_{16}H_{14}O_2Br_2$, aus β-Bromdiphenacyl + HBr; Nadeln aus Bzl.-PAe.; F. 145° unter Gasentw. — *Chlorkohlensäureester* wirkte in sd. Eg. auf β-Chlor- und β-Bromdiphenacyl lediglich wie HCl ein. — In den letzten Mutterlaugen des α-Chlordichlorphenacyls findet sich in geringer Menge ein *viertes Isomeres*, $C_{16}H_{13}O_2Cl$, das vielleicht dem δ-Joddiphenacyl (vgl. das folgende Ref.) entspricht. Nadeln aus A., pinselartige Nadelbüschel aus Essigester-PAe.; F. 189°; ll. in Chlf., Essigester, Bzl., schwerer in Ä., A., Eg., kl. in PAe.; die orangegelbe Lsg. in kons. H_2SO_4 färbt sich bei gelindem Erwärmen bräunlich und fluoresziert blaugrün; wird von Zinkstaub oder Mg in A. nicht verändert und liefert mit Zinkstaub + Eg. gelbe, chlorhaltige Flocken, die sich in kons. H_2SO_4 blutrot lösen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2386—2404. 25/7. [8/7.] Erlangen. Pharm.-chem. nstl. d. Univ.) STELZNER.

C. Paal u. **Heinrich Schulze**, *Über die Joddiphenacyle*. γ-Chlor u. γ-Bromdiphenyl bilden sich, wie bekannt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 168; C. **1902**. I. 421), durch Anlagerung von HCl und HBr an *symm.* Dibenzoyläthylen; da dieses Keton von HJ jedoch zu Diphenacyl reduziert wird, mufs γ-Joddiphenacyl aus der γ-Chlor- oder Bromverb. und KJ bereitet werden. Es ist weniger beständig, als die Analogen, und zerfällt an Luft und Licht bald in *trans*-Dibenzoyläthylen, Jod und W. — Auf gleichem Wege wurden auch die α- und β-Joddiphenacyle dargestellt. — Das von PAAL und STERN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 532; C. **99**. I. 839) aus ω-Jodacetophenon + Na-Äthylat gewonnene Joddiphenacyl hat sich als ein Gemisch der β-Verb. mit Tribenzoyltrimethylen (s. S. 502) erwiesen; da sich in der Mutterlauge auch die α-Verb. fand, reagiert mithin das ω-Jodacetophenon mit Alkali ganz wie die Chlor- u. Bromderivate; Hauptprod. der Rk. ist eine amorphe Substanz. — Gegen Basen (alkoh. NH_3, Propylamin, Äthylendiamin und Methylphenylhydrazin) verhielt sich β-Joddiphenacyl anders als die übrigen Halogenderivate: es wird von diesen quantitativ in das höher schm. und beständigere δ-Joddiphenacyl übergeführt. — Wie im vorstehenden Ref. dargelegt, ist von den 4 Joddiphenacylen das γ-Derivat als die Ketoverb. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ aufzufassen, während die 3 übrigen Isomeren stereoisomere Modifikationen des Dienols, $C_6H_5 \cdot C(OH) : CJ \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$, sind. — Von Acetylchlorid und -bromid werden α-, β- und δ-Joddiphenacyl unter Jodabspaltung zers. Ebenso wirkt HCl auf die α-Verb., während aus dem β- u. δ-Derivat (identische) Anlagerungsprodd. erhältlich sind. — Im Gegensatz zur γ-Verb. sind α-, β- und δ-Joddiphenacyl nicht durch HJ-Entziehung in *trans*-Dibenzoyläthylen überführbar. — Oxime oder Hydrazone waren aus dem Joddiphenacylen ebensowenig wie aus den Chlor- u. Bromverbb. zu erhalten. — *γ-Joddiphenacyl*, $C_{16}H_{13}O_2J$, wurde dargestellt durch 2stdg. Kochen von 2,5 g γ-Chlordiphenacyl in A. mit einer konz. wss. KJ-Lsg., Eingiefsen des Prod. in sehr verd. Thiosulfatlsg. u. wiederholtes Umkristallisieren des Nd. aus A. Gleichzeitig entstandenes *trans-Dibenzoyläthylen*, $C_6H_5CO \cdot CH : CH \cdot COC_6H_5$, bleibt hierbei in Lsg. — Ausbeute: 0,8 g reine Jodverb. Nadeln: F. 121°; zl. in A., leichter in Essigester, Chlf., Bzl.; zerfällt am Licht in $C_6H_5CO \cdot CH : CH \cdot COC_6H_5$, J u. H_2O; die grüne Lsg. in w. konz. H_2SO_4 fluoresziert nicht; alkoh. NH_3 wirkt verharzend.

— *α-Joddiphenacyl* [*(α-)1,4-Diphenyl-2-jod-1,3-butadiën-1,4-diol*], $C_6H_5 \cdot C(OH) : CJ \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$, wurde aus α-Bromdiphenacyl + KJ bereitet, bildet sich aber auch, neben dem β-Isomeren und *Tribenzoyltrimethylen*, aus ω-Jodacetophenon und Na-Äthylat. Zu Rosetten vereinigte Täfelchen aus Chlf.; wasserklare, rektanguläre Täfelchen des rhombischen Systems, die nach LENK mit dem α-Chlor- u. α-Bromderivat isomorph sind, aus Essigester; fast unl. in PAe., sonst etwas leichter l. als das β-Derivat; lagert sich durch Umlösen, besonders bei hoher Lufttemperatur, in das β-Derivat um; zers. sich am Licht oft schon nach wenigen Stunden unter Jodabgabe; bräunt sich, in ein auf 77° vorgewärmtes Bad gebracht, bei 83°, u. schm. unscharf bei 90° unter Zers.; langsam erhitzt, bräunte sich dieselbe Probe bei 60°, schwärzte sich bei 70° und zers. sich bei 70—76°; ein anderes Präparat zeigte den Zersetzungspunkt 82—83°; die Lsg. in kons. H_2SO_4 bräunt sich beim Erwärmen u. nimmt grüne Fluoreszenz an; alkoh. NH_3 wirkt nicht ein; mit Phenylhydrazin in w. Eg. bildet sich ein rotes Harz; Acetylchlorid zers. unter B. eines schwarzgrünen Lackes. — Das *β-Joddiphenacyl*, $C_{16}H_{13}O_2J$, bildet sich zu 60% der Theorie durch Erhitzen von β-Bromdiphenacyl (weniger gut, von β-Chlordiphenacyl) mit KJ in A. — Läfst man Na-Äthylat auf eine alkoh. ω-Jodacetophenonlsg. einwirken, so scheiden sich innerhalb 12 Stdn. Nadeln aus, die ein Gemenge von Tribenzoyltrimethylen mit wenig β-Joddiphenacyl sind; die Hauptmenge des letzteren läfst sich, zusammen mit etwas α-Verb., aus dem Filtrat mit W. fällen; aus den Mutterlaugen kristallisieren sehr geringe Mengen jodhaltiger, nicht näher untersuchter Nadeln aus. Da das Hauptprod. der Rk. ein schwarzbraunes Harz ist, beträgt die Ausbeute an β-Joddiphenazyl nur etwa 10% des angewandten Phenacyljodids. Nadeln aus A., derbe Prismen aus Holzgeist, wasserklare, mit β-Chlor- und β-Bromdiphenacyl isomorphe Kristalle aus verdunstendem Chloroform und Essigester; bräunt sich, rasch erhitzt, bei 109—110°, und zersetzt sich bei 113°; eine frisch umkristallisierte Probe färbte sich bereits bei 102°, schmolz bei 105° und zersetzte sich bei 107°; ein anderes Präparat färbte sich bei 106° gelb, war aber erst bei 116—117° völlig zers.; mäfsig l. in Ä., A., leichter in Holzgeist, Eg., Essigester, Chlf.; fast unl. in PAe.; verhält sich gegen konz. H_2SO_4, Acetylchlorid u. Phenylhydrazin wie die α-Verb. — *δ-Joddiphenacyl*, $C_{16}H_{13}O_2J$, wird am einfachsten durch 4tägiges Stehenlassen von β-Joddiphenacyl mit alkoh. NH_3 dargestellt. Wasserhelle Prismen aus Essigester; sintert bei 142—145° unter Gelbfärbung, schm. bei 150—153° und zers. sich bald darauf; wl. in k. A., Ä., leichter in Essigester, Chlf., Bzl.; verhält sich gegen konz. H_2SO_4 wie die α- und β-Verb.; liefert mit Phenylhydrazin ein gelbrotes Harz; Hydrazinhydrat wirkt nicht ein, Acetylchlorid zers. — LENK hat das β- und δ-Joddiphenacyl eingehend kristallographisch untersucht; er fand, dafs ersteres wahrscheinlich monoklin, letzteres aber triklin kristallisiert. Bei der sonstigen allgemeinen Ähnlichkeit im Habitus der β- u. δ-Halogendiphenacyle liegt hiernach ein durch Raumisomerie zu erklärender Fall von Morphotropie vor. — Durch 2stündiges Kochen mit Mg-Pulver in A. wird die β-Jodverb. zu *Diphenacyl*, $[C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2—]_2$, reduziert; Nadeln aus A.; F. 144—145°; die smaragdgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert tiefblau. — α-Joddiphenacyl wird von HCl-Eg. in ölige Prodd. umgewandelt; aus der β- u. δ-Verb. erhält man dagegen das gleiche *1,4-Diphenyl-2-chlor-2-jod-3-buten-1,4-diol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CClJ \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$. Aus wasserfreien Solvenzien glänzende, sich am Licht langsam zers. Nadeln; bräunt sich bei 120°, schm. bei 133—134° unter Aufschäumen; wl. in Ä., leichter in h. A., Chlf., Essigester, Eg., Bzl.; unl. in W., PAe.; wird von Acetanhydrid + Na-Acetat nicht verändert, von Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat in Eg. verharzt; Erhitzen mit wss. A., besonders nach Zusatz von Alkali, wirkt ebenfalls zerstörend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2405—15. 25/7. [28/7.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

C. Paal und **Heinrich Schulze**, *Über ein Cyandiphenacyl.* Analog wie durch Jod (vgl. das voranstehende Ref.) läfst sich das Halogenatom im α- und β-Bromdiphenacyl auch durch Cyan ersetzen. — Zur Darst. des *β-Cyandiphenacyls*, $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CN) \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$, kocht man eine alkoh. Lsg. von 3 g α- oder β-Bromdiphenacyl 1 Stde. mit konz. wss. KCN-Lsg., fällt mit W. und kristallisiert das harzige Prod. aus wenig verd. A. um. Ausbeute gering. — Ll. Nadeln; F. 118°; aus verdunstendem Essigester wasserklare Kristalle, welche, gleich den β-Chlor- u. β-Bromdiphenacylen, dem monoklinen System angehören dürften. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2415—16. 25/7. [8/7.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

C. Paal und **Heinrich Schulze**, *Über die Einwirkung von Silberacetat auf die Halogendiphenacyle.* Durch Umsetzung von β-Brom-, besser von β- oder δ-Joddiphenacyl mit Ag-Acetat erhält man ein Acetoxydiphenacyl, welches von alkoh. KOH zu einer öligen Verb. verseift wird, die beim Acetylieren das ursprüngliche Prod. zurückliefert. Da die Acetylverb. von Alkalien nicht in *trans*-Dibenzoyläthylen umgewandelt wird, liegt in ihr kein Derivat der γ-Reihe (vgl. S. 496) vor, mithin hat bei ihrer B. keine Umwandlung der Dienol- in die Diketoform stattgefunden. — Die Acetylverb. kann aber auch nicht der β-Reihe angehören, denn in diesem Fall müfste das Verseifungsprod. ein Trienol, $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(OH) \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$, sein; eine so konstituierte Substanz, welche den erfahrungsgemäfs sich leicht zu $\cdot CO \cdot CH(OH) \cdot$ isomerisierenden Komplex $\cdot C(OH) : C(OH) \cdot$ enthält, würde bei der Acetylierung einen von dem ursprünglichen Acetat verschiedenen Ester ergeben. — Es bleibt demzufolge als wahrscheinliche Annahme übrig, dafs schon bei der B. des Acetats aus dem β-(δ-)Halogendiphenacyl der eine Enolrest in die Ketoform übergeht und der Ester die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$ besitzt. — α-Bromdiphenacyl gibt das Halogen weit leichter ab als die β-Verb., es entsteht jedoch kein Acetat, sondern eine Verb. $(C_8H_6O)_4$, der wahrscheinlich die nebenstehende Konstitutionsformel zu geben ist. — Falls diese Auffassung zutrifft, wäre hiermit ein teilweiser Einblick in den sterischen Bau der α- u. β-Halogendiphenacyle gewonnen, denn die leichte Abspaltbarkeit von Essigsäure zwischen 2 Mol. des wohl primär entstehenden α-Acetats weist darauf hin, dafs sich hier OH und $CH_3CO \cdot O$ in *cis-cis*-Stellung befinden. Die analoge Konfiguration würde dann den α-Halogendiphenacylen zukommen, während die β-Verbb. Halogen und Hydroxyl in *cis-trans*-Stellung enthalten müfsten. — Neben dem „Bisanhydrooxydiphenacyl", $(C_8H_6O)_4$, bildet sich ein schwerer l. Isomeres, das aus ersterem auch beim Erhitzen gewonnen wird. Vielleicht geht hierbei die Enolform in die Ketoform über.

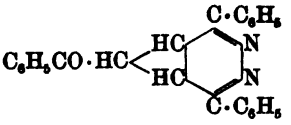


Zur *Darst. des Acetoxydiphenacyls* (*1,4-Diphenyl-1-keto-3-buten-2,4-diol-2-acetats*), $C_{18}H_{16}O_4$, kocht man am besten 2 g β- oder δ-Joddiphenacyl in Eg. 1 Stde. mit 3 g Ag-Acetat, gieſst in W. u. extrahiert das getrocknete Prod. mit Ä. im Soxhlet. Ausbeute 75—80%. Nadeln aus A.; F. 98°; in kleinen Mengen unzers. sublimierbar; sll. in Eg., Essigester, Aceton, Chlf., Bzl., schwerer in A.; kl. in PAe.; die gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt, besonders beim Erwärmen, intensiv hellgrüne Fluoreszenz, die sich wochenlang erhält, aber von W. zerstört wird; die gelbliche Lsg. in Eg.-HCl färbt sich langsam dunkelgrün; liefert mit Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat harzige, bezw. ölige Prodd. — Das bei der Verseifung mit 10%ig. alkoh. Kali entstehende *Oxydiphenacyl*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$, ist ein gelbliches Öl, dessen Lsg. in konz. H_2SO_4 ebenfalls grün fluoresziert; mit Acetanhydrid + Na-Acetat liefert es die Acetylverb. zu 70% der Theorie zurück. — Die Anlagerungsprodd. aus β-Bromdiphenacyl + Acetylbromid, bezw. β-Chlordi-

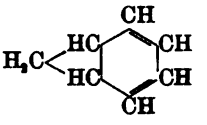
phenacyl + HCl (S. 498) ergaben mit Ag-Acetat nur amorphe Substanzen. — Zur Gewinnung von *Bisanhydrooxydiphenacyl*, $C_{32}H_{24}O_4$, kocht man 3 g α-Bromdiphenacyl mit 5 g Ag-Acetat $^3/_4$ Stdn. in Eg., gießt das Prod. in W., trocknet den Nd. und extrahiert ihn im Soxhlet 2 Stdn. mit Ä. Konzentisch gruppierte, wetzsteinförmige, aus sehr feinen Nädelchen bestehende Gebilde aus Aceton + W., die, sehr rasch erhitzt, schm., aber sofort wieder erstarren u. dann annähernd den F. der Isoverb. (276° statt 279°) zeigen; sll. in Aceton, Chlf., etwas schwerer in Ä., Essigester, Eg., Bzl.; zwl. in A.; kl. in PAe.; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grünlich und wird beim Erwärmen dunkelgrün; liefert mit Hydrazinhydrat in Eg. bei 150° ein gelbes Öl und einen festen, oberhalb 300° schm. Körper. — Das swl. *Isobisanhydrooxydiphenacyl*, $C_{32}H_{24}O_4$, läßt sich dem mittels Ä. von dem Isomeren befreiten Rückstande durch 2-tägiges Extrahieren mit sd. Chlf. entziehen; Nädelchen (u. Mkr. abgestumpfte Prismen) aus Nitrobenzol + A.; F. 279°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2416—24. 25/7. [8/7.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

C. Paal und **Heinrich Schulze**, *Synthese der symmetrischen Tribenzoylcyklotrimethylene*. Wie auf S. 499 erwähnt wurde, entsteht bei der Einw. von Na-Äthylat auf ω-Jodacetophenon, neben α- und β-Jodphenacyl, in geringer Menge ein wl. halogenfreies Nebenprod. Letzteres bildet sich mit etwas besserer Ausbeute aus ω-Jodacetophenon + Na in Ä. Hierbei werden die Joddiphenacyle nicht beobachtet, aber gleichzeitig entsteht, ebenfalls in sehr geringer Quantität, eine mit der erstenerwähnten gleich zusammengesetzte, jedoch höher schm. und noch weniger l. Substanz. Beide Körper besitzen die Zus. des Benzoylmethylens, $C_6H_5CO \cdot CH<$; mit den *cis*- und *trans*-Dibenzoyläthylen, $(C_6H_5CO \cdot CH<)_2$, sind sie nicht identisch; $KMnO_4$ und Brom entfärben sie nicht; mit Hydrazinhydrat liefern beide dieselbe Verb. $C_{24}H_{18}ON_2$, was das Vorliegen von Tetra- oder Pentamethylenderivaten ausschließt. Die nur mit dem leichter l. Isomeren ausführbare Best. des Mol.-Gew. ergab auf Tribenzoyltrimethylen stimmende Werte. Da der schwerer l. Körper ganz die gleichen Derivate wie der andere liefert, muß er mit diesem raumisomer sein. — Welches der beiden Isomeren die *cis*- (VI.), und welches die *trans*-Form (VII.) repräsentiert, ließ sich experimentell nicht entscheiden; nach Analogie mit den Trimethylentricarbonsäuren dürfte jedoch auch hier die tiefer schm. u. leichter reagierende Verb. die *cis*-Modifikation sein. — Da die beiden Dibenzoyläthylene mit N_2H_4 nach PAAL u. SCHULZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3795; **35**. 168; C. **1901**. I. 387; **1902**. I. 422) Diphenylpyridazin liefern, dürfte das Prod. aus den Tribenzoyltrimethylenen die Formel I. besitzen u. so ein Analogon der Derivate des Norcaradiëns (II.) sein. — Durch kurzes Kochen mit HJ geht Tribenzoyltrimethylen

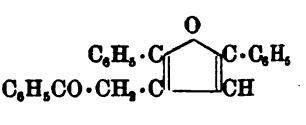
I.



II.



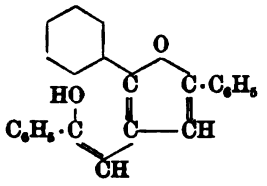
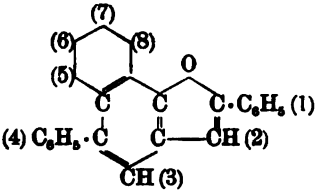
III.



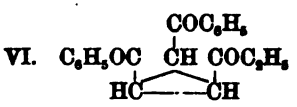
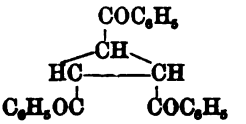
in eine Verb. $C_{24}H_{16}O_2$ über, aus der mit Hydrazinhydrat das Ketazin $OH_{16}C_{24}:N \cdot N:C_{24}H_{16}O$ entsteht. Bei höherem Erhitzen mit HJ + P wird die Verb. $C_{24}H_{16}O_2$ nicht reduziert, sondern spaltet W. ab unter B. einer Verb. $C_{24}H_{16}O$, die man auch mittels Phenylhydrazin oder $POCl_3$ darstellen kann. — Bei diesen Rkk. dürfte sich primär, unter Aufsprengung des Trimethylenringes, 1,2,3-Tribenzoylpropan bilden, das sich alsbald zu α,α'-Diphenyl-β-phenacylfurfuran (II., = Verb. $C_{24}H_{16}O_2$) anhydrisiert. — Die Enolform (IV.) des letzteren spaltet dann ein weiteres Mol. H_2O unter B. von 1,4-Diphenyl-α-naphtofurfuran (V.). — Das *trans*-Tribenzoyltrimethylen

zeigt ganz das gleiche Verhalten wie die *cis*-Verb., reagiert aber (wohl der geringeren Löslichkeit wegen) etwas langsamer.

Löst man 20 g Phenacyljodid (aus dem Chlorid und Bromid bildet sich überhaupt kein Trimethylenderivat) in 100 g Ä. und trägt unter Kühlung 4 g Na-Draht ein, so sind nach 4 Stdn. nur noch geringe Mengen Metall vorhanden, die man

IV.  → V. 

mit A. zerstört. Die mit W. verd. Fl. scheidet nach Zusatz von SS. etwa 1,5 g *cis*- + *trans*-*Tribenzoyltrimethylen* ab. Die äther. Lsg. enthält nur noch wenig davon; Hauptprod. der Rk. ist ein dunkelbraunes, eigentümlich riechendes Harz. — Beim Behandeln des Gemisches mit k. Chlf. bleiben 0,3 g *trans*-Verb. zurück, während die *cis*-Verb. in Lsg. geht. Letztere kristallisiert aus A., Chlf. oder Essigester in Nadeln; F. 215°; unzers. destillierbar; wl. in A., Ä., Aceton, Bzl., etwas leichter in Eg., Essigester; sll. in Chlf., Nitrobenzol, Pyridin; die Lsg. in kons. H_2SO_4 bräunt sich beim Erwärmen und fluoresziert grün; eine Umwandlung der *cis*- in die *trans*-Form durch längeres Kochen mit Chinolin gelang nicht. — *trans*-Modifikation (VII.): Nädelchen aus Eg.; F. 292°; swl. — *4,5-Benzoylmethylen-4,5-dihydro-3,6-diphenylpyridazin* (I.), durch kurzes Kochen von VI. oder VII. mit

VI.  VII. 

Hydrazinhydrat in Eg. erhältlich; Ausbeute 70—80% der Theorie. Goldgelbe Nadeln aus Essigester oder A.; F. 235°; zl. in h. Eg., Chlf., Bzl., schwerer in A., Essigester; unl. in PAe.; nicht basisch; wird von $KMnO_4$ oder CrO_3 nicht angegriffen; liefert mit Zinkstaub + Eg. fast quantitativ eine flockige, in A. wl., in Eg., Chlf., Bzl. sll. Substanz, sowie Spuren von Acetophenon. — *α,α'-Diphenyl-β-phenacylfurfuran* (III.) entsteht aus den Tribenzoyltrimethylenen durch 10 Min. langes Kochen mit HJ der D. 1,7 zu 74 (aus der *cis*-Verb.), bezw. 64% (aus der *trans*-Verb.) der Theorie. Nadeln aus A.; F. 118°; unzers. destillierbar; unl. in PAe., sonst ll.; die gelbe, grün fluoreszierende Lsg. in kons. H_2SO_4 wird beim Erwärmen braunrot und schließlich dunkelgrün mit blauer Fluoreszenz, die auf Zusatz von W. sich noch verstärkt; Acetylierungs- und Reduktionsmittel, alkoh. NH_3 und Phenylisocyanat blieben wirkungslos oder erzeugten amorphe Prodd. — Mit Hydrazinhydrat in Eg. entstand das *Ketazin*, $(C_6H_5)_2C_4HO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : N \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_4HO(C_6H_5)_2$; gelbe Nädelchen; F. 219—220°; swl., außer in sd. Chlf. u. Bzl. — *1,4-Diphenyl-α-naphtofurfuran* (V.) bildete sich durch 1-stdg. Erhitzen von 1 g *cis*- oder *trans*-Tribenzoyltrimethylen mit 6 ccm HJ (D. 1,7) u. etwas rotem P auf 180—190° zu 0,6 g; fast quantitativ wird die Ausbeute, wenn man Verb. III. mit $POCl_3$ oder Phenylhydrazin kurze Zeit erhitzt. Unzers. destillierbare Nadeln aus A.; F. 120—121°; zll. in Eg., Essigester, Chlf., Bzl., schwerer in PAe. mit blauer Fluoreszenz; die schmutzigrote Lsg. in kons. H_2SO_4 wird beim Erwärmen farblos, dann dunkelgrün mit blauer Fluoreszenz, die sich beim Verd. mit W. verstärkt; reagiert nicht mit Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin oder Acetylierungsmitteln; wird

von Na + A. in ein dickes, gelbes Öl übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2425—36. 25/7. [8/7.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

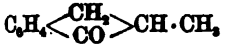
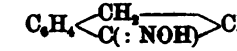
Frederic Stanley Kipping, *Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten. Teil VIII. Spaltung der α-Modifikation des Hydrindaminbromkampfersulfonats.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1903**. I. 86.) *α-d-Hydrindamin-d-bromkampfersulfonat* (l. c. α-A-Salz genannt) kristallisiert aus h. W. in farblosen Nadeln u. aus wss. A. in durchsichtigen Prismen; es schm. ohne Zers. bei 222—223°, ist wasserfrei, unl. in h. Essigester, swl. in k. W., ll. in h. A., sd. W. und hat in Chlf. $[\alpha]_D = +30°$. — *α-l-Hydrindamin-d-bromkampfersulfonat* (l. c. α-B-Salz genannt) kristallisiert aus W. in farblosen, wasserfreien Nadeln und aus A. in durchsichtigen Prismen, ist unl. in sd. Essigester, hat in Chlf. $[\alpha]_D = +60°$ und zeigt keinen bestimmten F., was offenbar auf Polymorphie beruht; Kristalle mittlerer Größe schm. gewöhnlich bei ca. 130°. — Das aus dem α-d-Salz zu gewinnende d-Hydrindaminchlorhydrat, durchsichtige Prismen aus W., wird bei ca. 210° undurchsichtig, um bei 233° zu schm., und ist sll. in W.; die Pt-Salze der d- u. l-Base sind äußerlich identisch, kristallisieren in gelben Platten, die bei 190—200° sich zu bräunen beginnen, und sind ll. in h. W. und A., wl. in k. W.; die Pikrate, gelbe Prismen oder Nadeln aus h. W., die gleichfalls äußerlich nicht zu unterscheiden sind, beginnen sich bei ca. 190° zu bräunen, zers. sich bei ca. 207° vollständig und sind wl. in k. W. (J. Chem. Soc. London **83**. 873—89. Juli. Nottingham. University College.) HENLE.

Frederic Stanley Kipping, *Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten. Teil IX. Spaltung der β-Modifikation des d-l-Hydrindamin-d-bromkampfersulfonats.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1903**. I. 86.) *β-d-Hydrindamin-d-bromkampfersulfonat* (l. c. β-A-Salz genannt) konnte noch nicht in reinem Zustande erhalten werden; die reinste bisher gewonnene Probe zeigte F. 207—208°, $[\alpha]_D = +49{,}2°$ in W.; es kristallisiert aus k. W. in konzentrisch gruppierten Nadeln und aus wss. A. in büschelförmig vereinten, schlecht ausgebildeten Prismen. — *β-l-Hydrindamin-d-bromkampfersulfonat* (l. c. β-B-Salz genannt) kristallisiert aus w. W. in Prismen oder Nadeln u. aus wss. CH_3OH in halbdurchsichtigen Prismen ohne bestimmten F. (Kristalle mittlerer Größe schm. bei ca. 130°) und hat $[\alpha]_D = +39{,}4°$ in W. (J. Chem. Soc. London **83**. 889—902. Juli. Nottingham. University College.) HENLE.

Frederic Stanley Kipping, *Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten. Teil X. Die vier isomeren Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonate, $NH_2R_1R_2$.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 246.) Das *α-d-Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonat* ist sll. in sd. W., ll. in k. Chlf., das entsprechende β-d-Salz ist sll. in A., Chlf., wl. in k. W.; *α-l-Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonat* ist sll. in k. Chlf., ll. in k. A., wl. in k. W., das β-l-Salz ist ll. in CH_3OH und k. Chlf. (J. Chem. Soc. London **83**. 902—13. Juli. Nottingham. University College.) HENLE.

Frederic Stanley Kipping und **George Clarke**, *α-Amino-β-methylhydrinden.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1901**. II. 421.) *Benzylmethylessigsäure* (α-Methylhydrozimtsäure), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, wird durch Erhitzen von Benzylmethylmalonsäure oder durch Hydrolyse von Benzylmethylacetessigester bereitet und hat F. 37°, Kp_{17}. 160—161°; ihr Chlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$, ist eine an der Luft schwach rauchende, unangenehm riechende Fl. — *β-Methyl-α-hydrindon* (I.) ist ein farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl; *β-Methyl-α-hydrindoxim* (II.) kristallisiert aus wss. CH_3OH oder PAe. in Oktaedern vom F. ca. 104°,

ist ll. in A., Ä., wl. in k. PAe., fast unl. in W. u. Alkalien u. besteht aus einem Gemisch von Isomeren. — *β-Methyl-α-hydrindamin* (α-Amino-β-methylhydrinden) (III.) ist ein in W. wl., farbl. Öl von starkem, anilinähnlichem Geruch u. wird an der

I.  II.  III.

Luft durch Absorption von CO_2 in eine kristallinische Substanz verwandelt. — Durch fraktionierte Kristallisation aus W. wird das Chlorhydrat des β-Methyl-α-hydrindamins in zwei isomere Salze zerlegt, die als A-Salz (Zersetzungspunkt ca. 250°) und B-Salz (Zersetzungspunkt ca. 225°) unterschieden werden; letzteres wurde nur in unreinem Zustande erhalten. Das Pt-Salz der B-Base, $(C_{10}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, kristallisiert aus W. in gelben Platten und ist in W. etwas leichter l. als das Pt-Salz der A-Base. Das Benzoylderivat der A-Base kristallisiert aus A. in Nadeln vom F. 169° u. ist wl. in k. A., ll. in w. A.; das der B-Base, Nadeln aus A. vom F. ca. 135—138°, ist in A. viel leichter l. als das Derivat der A-Base und ist zweifellos ein Gemisch zweier Isomeren. (J. Chem. Soc. London **83**. 913—18. Juli. Nottingham. University College.) HENLE.

George Tattersall u. **Frederic Stanley Kipping**, *Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten. Teil XI. Derivate des d-l-Methylhydrindamins und des d-l-neo-Methylhydrindamins. Isomere Salze vom Typus $NH_3R_1R_2$.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 41.) Das d-Bromkampfersulfonat des *d-l-Methylhydrindamins*, $C_{10}H_{13}N \cdot C_{10}H_{14}OBrSO_3H \cdot H_2O$, ist ll. in A., mäfsig l. in h. Essigester u. Aceton; das Chlorhydrat derselben Base bildet Nadeln vom Zersetzungspunkt 230°; das Sulfat kristallisiert aus W. in Nadeln und aus wss. A. in Platten vom Zersetzungspunkt 233—235° und ist wl. in wss. A.; das Pikrat kristallisiert aus A. in gelben Platten, die bei 220° verkohlen und bei 230° schm., und ist wl. in W. — *Benzoyl-d-l-methylhydrindamin*, Nadeln aus A. vom F. 151°, ist unl. in W., Ä., mäfsig l. in w. A., ll. in Chlf. und h. Essigester. — Das d-Bromkampfersulfonat des *d-l-neo-Methylhydrindamins* ist ll. in h. W., A., unl. in Ä. und PAe.; das Chlorhydrat der neo-Base kristallisiert aus W. in Nadeln, die sich bei 235° zers.; das Sulfat in durchsichtigen, hexagonalen Platten vom F. ca. 220° unter Zers.; das Pikrat kristallisiert aus A. in gelben Platten vom F. 195—196° u. ist wl. in W. — *Benzoyl-d-l-neo-methylhydrindamin*, Nadeln aus A. vom F. 169°, ist unl. in W., Ä., wl. in w. A., ll. in Chlf. — Das d-Bromkampfersulfonat des *l-Methylhydrindamins* ist ll. in h. W., A., Chlf., wl. in k. W., unl. in Ä.; das des *d-Methylhydrindamins* ist ll. in h. W., A., wl. in k. W., unl. in Essigester. (J. Chem. Soc. London **83**. 918—37. Juli. Nottingham. University College.) HENLE.

Frederic Stanley Kipping, *Isomere Verbindungen vom Typus $NH_3R_1R_2$.* (J. Chem. Soc. London **83**. 937—52. Juli. Nottingham. University College. — C. **1903**. I. 87; II. 247.) HENLE.

Julius Schmidt u. **Max Strobel**, *Über 9-Nitrophenanthren und dessen Reduktionsprodukte. (Studien in der Phenanthrenreihe: VI. Mitteilung;* Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3129; C. **1902**. II. 1213). Das von J. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3257; C. **1901**. I. 31) aus Nitrobisdihydrophenanthrenoxyd und Na-Methylat gewonnene 9-Nitrophenanthren haben die Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1461; C. **1901**. II. 119) bereits früher zur Aminoverb. reduziert. Sie stellten inzwischen fest, dafs sich der gleiche Nitrokörper einfacher, wenn auch mit nur mäfsiger Ausbeute, durch Nitrieren von Phenanthren in Eg. + Acetanhydrid gewinnen läfst; das wirksame Prinzip dürfte in diesem Falle die *Diacetylsalpeter-*

säure von PICTET und GENEQUAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2526; C. **1902**. II. 439) sein, da bei Anwendung von HNO_3 oder $HNO_3 + H_2SO_4$ sich überhaupt kein 9-Nitrophenanthren bildet. — Durch partielle Reduktion dieses mit Hilfe seines Pikrats leicht zu identifizierenden Nitroprod. wurden 9-Azoxy- u. 9-Azophenanthren als erste Repräsentanten dieser Verbindungsklassen in der Phenanthrenreihe gewonnen. — Durch Reduzieren zur Aminobase, Diazotieren und Verkochen der letzteren liefs sich aus der Nitroverb. das 9-Phenanthron erhalten. — Versa., das leicht zugängliche 9-Bromphenanthren in 9-Nitro-, -Amino- oder -Oxyphenanthren umzuwandeln, blieben erfolglos, da das Brom, trotzdem es sich in der *meso*-Stellung befindet, hier ebenso fest gebunden ist, wie in den Bromalphylen. — *Darstellung des 9-Nitrophenanthrens*, $C_6H_4<\begin{matrix}C(NO_2)\\CH\end{matrix}>C_6H_4$. In eine schwach sd Lsg. von 20 g Phenanthren in 40 ccm Eg. + 30 ccm Acetanhydrid läfst man innerhalb 2—3 Stdn. 15 ccm HNO_3 der D. 1,45 eintropfen, gieſst die tiefrote Lsg. in 1 l W. und kocht den harzigen Nd. 5—6 mal mit je 80 ccm A. aus. Beim Einengen auf die Hälfte setzen die vereinigten alkoh. Lsgg. erst etwas Harz, dann die Nitroverb. ab, die man so oft aus A. umkristallisiert, bis sie scharf bei 116—117° schm. Ausbeute: 3—5 g. — Löst sich bei 17° in 48,75 Teilen Eg.; addiert, im Gegensatz zum Phenanthren, kein Brom. — Pikrat, $C_{14}H_9O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln aus A.; F. 98—99°. — In alkoh.-alkal. Lsg. wird die Nitroverb. von der berechneten Strommenge (Verf. von ELBS, Z. f. Elektrochemie **7**. 145; C. **1900**. II. 849) zu *9-Azoxyphenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot N_2O \cdot C_{14}H_9$, reduziert. Bordeauxrote, 1 Mol. $C_2H_5 \cdot OH$ enthaltende Nädelchen aus A.; F. 254—255° unter Zers.; wl. in k. AA., Ä., Eg.; die kornblumenblaue Lsg. in konz. H_2SO_4 scheidet auf Zusatz von W. rötlich braune Flocken ab; wird von verd. Alkali nicht verändert, von $SnCl_2$ zu 9-Aminophenanthren reduziert; ist mittels Na-Methylat, wie bekannt dem geeignetsten Reagens zur Darst. des Azoxybenzols aus Nitrobenzol, überhaupt nicht erhältlich. — *9-Azophenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot N : N \cdot C_{14}H_9$, bildet sich in geringer Menge bei der Reduktion der Nitroverb. mit Zinkstaub + Kali in A. Am besten löst man 2 g 9-Nitrophenanthren in 100 ccm 96%ig. A., trägt 5 g Ätzkali, gel. in 10 ccm W., ein, fügt allmählich 2,5 g Zinkstaub hinzu, erhält 3 Stdn. in gelindem Sieden, befreit den roten Nd. mittels k. n. H_2SO_4 vom Rest des Zinkstaubs, wäscht mit h. W. und schliefslich mit A. aus. Fraisefarbene, swl. Nadeln, die sich von 270° ab zers., aber bei 320° noch nicht geschm. sind; die rotstichig blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 scheidet beim Eingieſsen in W. gelbe Flocken ab, die sich in verd. NaOH mit blauer Fluoreszenz lösen. — Die Reduktion der Nitroverb. mit Zinkstaub + alkoh. NH_3 ergibt fast immer 9-Aminophenanthren, nur in einigen Fällen gelang es, eine vielleicht das *9-Hydrazophenanthren* darstellende Substanz zu fassen: farblose Nadeln, die bei 220—221° zu einer dunkelroten Fl. schm. und sich in k. konz. H_2SO_4 mit smaragdgrüner Farbe lösen.

Das im Voranstehenden mehrfach erwähnte *9-Aminophenanthren* haben JAPP und FINDLAY (J. Chem. Soc. London **71**. 1123; C. **97**. II. 1072) durch Erhitzen von Phenanthron im NH_3-Strom zuerst erhalten; völlig rein (aus Ä. + Lg. umkristallisiert), schm. es bei 137—138°. Bei der Reduktion des 9-Nitrophenanthrens findet sich in der alkoh. Mutterlauge ein bei 115—120° schm., graubraune, kugelige Kristallwarzen bildendes Aminophenanthren, das jedoch aus der 9-Verb. zu bestehen scheint, der eine nicht zu entfernende Verunreinigung anhaftet. — *Salze und Derivate des 9-Aminophenanthrens.* Sulfat, $(C_{14}H_{11}N)_2H_2SO_4$. Silbergraue Nadeln aus H_2SO_4-haltigem A.; F. ca. 230°. — Nitrat, $C_{14}H_{11}N \cdot HNO_3$. Nadeln; F. 163° unter Zers.; bräunt sich leicht. — Oxalat, $(C_{14}H_{11}N)_2C_2H_2O_4$. Nadeln aus A.; F. 215° unter Zers. — Durch Schütteln einer Lsg. von 2 g Base in 100 ccm Ä. mit 10 g

Benzolsulfochlorid und NaOH erhält man ein Gemisch von viel *Monobenzolsulfonyl-*, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, mit sehr wenig, in A. schwerer l. *Dibenzolsulfonyl-9-aminophenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. Moosartig gruppierte, glänzende Nadeln aus A., F. 194—195°, ll. in Bzl., CS_2, Chlf., schwerer in k. AA., Ä., Eg., Lg., bezw. Nadeln aus A., F. 263—264°. — *Symm. Di-9-phenanthrylthioharnstoff*, $CS(NH \cdot C_{14}H_9)_2$, wurde durch 8-stündiges Kochen von 1,5 g Base mit 20 ccm A. u. 10 ccm CS_2 gewonnen; quadratische Prismen und Pyramiden aus A.; F. 229°. — *9-Dimethylaminophenanthrenjodmethylat*, $C_{14}H_9 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$, bildet sich, wenn man eine Lsg. von 0,5 g Na und 2 g Base in 50 ccm Methylalkohol 12 Stdn. mit 10 g Jodmethyl kocht; hellbraune, meist zu Drusen vereinigte Prismen; F. 217° unter Zers. (Abspaltung von CH_3J). — Die *Diazotierung des 9-Aminophenanthrens* verläuft nicht glatt, weil gleichzeitig 9-Azoxy- u. etwas 9-Azophenanthren entsteht. Man verreibt am besten 3 g Base mit 150 ccm k. $^1/_2$-n. H_2SO_4, fügt langsam die wss. Lsg. von 1 g NaNitrit hinzu und filtriert von dem roten Nd. ab. Die Diazolsg. ist intensiv rotgelb gefärbt; sie wird mittels SO_2 vom Rest der salpetrigen S. befreit und dann erwärmt. Die Fl. enthält dann rotbraunes Harz und gibt an Ä. *9-Oxyphanthren*, $C_{14}H_9 \cdot OH$, ab; gelbliche Nadeln aus verd. A. oder Lg.; F. 149°. — Die Diazolsg. liefert mit *Sulfanilsäure* einen roten, in W. und verd. Alkalien swl. Farbstoff, während sie mit alkal. β-Naphtollsg. unter B. von *β-Naphtolazo-9-phenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, kuppelt. Dunkelrotbraune Kriställchen aus Eg., die bei 200° sintern und bei ca. 240° zu einer dunkelroten Fl. schm.; swl. in W., verd. Alkalien, leichter in A., Eg.; ll. in Bzl., Chlf.; färbt, auf der Faser entwickelt, Baumwolle bordeauxrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2508—18. 25/7. [10/7.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Rud. Wegscheider u. **Heinr. Gehringer**, *Über Diazomethan.* Vorläufige Mitteilung. Bei der Esterifizierung von Benzoesäure mittels Diazomethan wurde beobachtet, daſs zur Überführung einer bestimmten Menge Benzoesäure in Benzoesäuremethylester nur halb so viel Diazomethanlsg. verbraucht wurde, als die Rk. $C_6H_5 \cdot CO_2H + CH_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2CH_3 + N_2$ erfordert. Der Gehalt der verwandten Diazomethanlsg. war durch Titrieren mit äth. Jodlsg. nach v. PECHMANN unter Zugrundelegung der Gleichung $CH_2N_2 + J_2 = CH_2J_2 + N_2$ bestimmt worden. Ob die v. PECHMANNsche Reaktionsgleichung unrichtig ist, oder ob die aus Nitrosomethylurethan und methylalkoh. Kali in üblicher Weise bereitete Diazomethanlsg. noch andere alkylierend wirkende Agenzien enthält, muſs vorläufig dahingestellt bleiben. (Monatshefte f. Chemie **24**. 364—66. 17/7. [7/5.*] Wien. I. chem. Univ.-Laboratorium.) HENLE.

A. Haller und **F. March**, *Über neue Synthesen, welche mit Molekülen bewirkt werden, die eine mit einem oder zwei negativen Radikalen verbundene Methylengruppe enthalten. Einw. von Epichlorhydrin auf die Natriumverbindungen der Acetondicarbonsäureester. III.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 434; C. **1903**. I. 698.) Esterifiziert man das aus Epichlorhydrin und Acetondicarbonsäureester entstehende Ketolakton, $C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl$ (CO——O), um den Laktonring zu öffnen, in der Kälte mittels Alkohol und HCl-Gas, so erhält man zunächst die Verbindung $C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, die aber augenblicklich unter H_2O-Verlust in das Chlorhydrofurfuranderivat, $C_{12}H_{17}O_5Cl = C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot C : C(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl$ (—O—), Fl., Kp_{17}. 198—199°, übergeht. Kocht man diesen Ester mit K_2CO_3-Lsg. etwa 48 Stunden lang, so entsteht unter Abspaltung von CO_2 u. C_2H_5OH der *α-Chlormethyl-α'-methyl-α,β-dihydrofurfuran-β-carbonsäure-*

äthylester, $C_9H_{13}O_5Cl$ = $CH_3 \cdot C(O) : C(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(O) \cdot CH_2Cl$, Kristalle, F. 57—58°, Kp_{17}. 141—143°, ll. in Ä. und A. Letztere Verb. entsteht ebenfalls durch Esterifizierung des Acetylchlor-γ-valerolaktons von TRAUBE und LEHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1980; C. **1901**. II. 400), wodurch ihre Konstitution bewiesen ist. Die korrespondierende, freie S. schm. bei 108—109°.

Wird das eingangs erwähnte Ketolakton mit der äquimolekularen Menge verd. K_2CO_3-Lsg. 48 Stunden gekocht, so geht es unter Abspaltung von CO_2, A. und Cl in die *Verb.* $C_8H_{12}O_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, Kp_{12}. 170—175°, über, die auf die gleiche Weise bereits von TRAUBE u. LEHMANN aus dem Acetylchlor-γ-valerolakton erhalten wurde. — Diazobenzol- u. p-Diazotoluolchlorid reagieren mit der Na-Verb. des eingangs erwähnten Ketolaktons (Äthyl- wie Methylester) bei 0° in Ggw. von A. unter B. der *Verb.* $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl$, farblose Nadeln, F. 183—184°, bezw. $C_{12}H_{13}O_2N_2Cl$, farblose Nadeln, F. 210°, ll. in sd. A. Diese Verbb. bilden sich nach folgendem Schema:

$$R \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO) \cdot CH_2 \cdot CH(O) \cdot CH_2Cl + C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH =$$
$$R \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO) \cdot CH_2 \cdot CH(O) \cdot CH_2Cl,$$

denn sie entstehen ebenfalls durch Einw. von Diazobenzolchlorid auf Benzoylchlor-γ-valerolakton. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 11—15. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

G. Plancher u. **F. Cattadori**, *Über die Oxydation des asymmetrischen Dimethylpyrrols.* (Gaz. chim. ital. **33**. I. 402—6. — C. **1903**. I. 838.) ROTH.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe.* (Elfte Mitteilung.) Acarospora chlorophana (Wahlbg.) Mass. (Pleopsidium chlorophanum Körber; Lecanora flava β chlorophana Schaerer) enthält, wie früher schon mitgeteilt (LIEBIGs Ann. **284**. 118; **321**. 44; C. **95**. I. 791; **1902**. I. 941), neben Rhizocarpsäure *Pleopsidsäure*. Vf. isolierte letztere S. aus Flechtenmaterial, das in den Ötztaler Alpen gesammelt worden war, und zwar nach einem Verf., bei dem A. als Lösungsmittel völlig ausgeschlossen wurde. Die so gewonnene Pleopsidsäure kristallisiert in tetragonalen Pyramiden, schm. entgegen der früheren Angabe (144—145°) bei 131—132° u. ist in Chlf. gel. linksdrehend, $[\alpha]_D^{18}$ = —55 bis 60°; sie hat die Zus. $C_{17}H_{28}O_4$, womit auch Mol.-Gew. und die Zus. des sauren Ag-Salzes übereinstimmen. In Sodalsg. gel. reduziert sie $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte sofort; bei $^3/_4$-stündigem Erhitzen mit absol. A. auf 150—160° im Einschlufsrohre erhält man neben etwas unveränderter Pleopsidsäure farblose Schüppchen (aus PAe.), F. 43°, die sich in wss. KOH-Lsg. nicht lösen.

Das aus Parmelia diffusa (Weber) isolierte *Diffusin* (LIEBIGs Ann. **306**. 312; C. **99**. II. 56), F. 135°, entspricht der Formel $C_{31}H_{28}O_{10}$ und reduziert, in Sodalsg. gel., $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte sofort.

Die aus Ostfriesland von Granit stammende Flechte Lecanora sulphurea (Hoffm.) Ach. (Parmelia sordida β sulphurea Fr.; Lecanora polytropa var. sulphurea Schaer.; Zeora sulphurea Körber) erzeugt *d-Usninsäure*, *Sordidin*, F. 208° (PATERNÒ und CROSA, Gaz. chim. ital. **24**. II. 325; C. **95**. I. 57) und *Zeorin*; dieselben Bestandteile fanden sich in der in Westfalen von Sandsteinmauern gesammelten Flechte,

und zwar enthielt diese etwa 2% Usninsäure, etwa 1½% Sordidin und von Zeorin viel kleinere Mengen.

Aus sterilen, im nordwestdeutschen Tieflande gesammelten Exemplaren der Usnea hirta (L.) (Usnea barbata forma hirta L.) erhielt Vf. 3% d-Usninsäure, sowie sehr geringe Mengen eines mit *Alectorsäure* übereinstimmenden Bitterstoffes, ferner *Atranorsäure* und eine bisher noch in keiner Usneaart gefundene, wahrscheinlich zu den Fettsäuren gehörende Flechtensäure, die *Hirtinsäure*, silbrig glänzende, rhombische Blättchen (aus sd. Bzl.), F. 98°, die in Sodalsg. gel. $KMnO_4$-Lsg. sofort schon in der Kälte reduziert, FEHLINGsche Lsg. aber nicht verändert. Fruktifizierende Exemplare derselben Flechte, von Fichten im unteren Ötztale stammend, enthielten ebenfalls relativ reichlich (3,1%) Usninsäure, sehr wenig Atranorsäure, ferner wenig Hirtin- und wenig Alectorsäure. In einem Nachtrage zu der Arbeit teilt Vf. mit, daſs man durch anhaltendes Auskochen der Usnea hirta mit viel Ä. noch eine weitere Flechtensäure, die *Hirtellsäure*, vierseitige Prismen (aus A.) F. 215° (Gasentw.) erhält, die in alkoh. Lsg. mit Spuren $FeCl_3$ weinrote Färbung gibt und in Sodalsg. gel. $KMnO_4$-Lsg. augenblicklich schon in der Kälte reduziert.

Cladonia strepsilis (Ach.) Wainio (Cl. polybotrya Nyl.) enthält auſser *Thamnolsäure* eine Substanz, die nicht den Charakter einer S. zeigt und mit keiner der typischen Flechtensubstanzen zu identifizieren ist; Vf. bezeichnet sie daher als *Strepsilin*. Die Verb. kristallisiert aus Eg. in mkr. Platten, deren F. bei etwa 340° liegt, nach mehrmaligem Umkristallisieren aber ansteigt, so daſs schlieſslich bei etwa 350° nur Erweichen stattfindet; sie ist wahrscheinlich ein Hydrochinonderivat und steht der Pulverarsäure HESSEs nahe, denn mit dieser hat sie gemeinsam die grüne Chlorkalkrk., sowie die Farbrkk. mit konz. H_2SO_4 (erst gelb, dann grün, schlieſslich blau) und wenig $FeCl_3$ (in alkoh. Lsg. cyanblau).

Cladina destricta Nyl. erzeugt auſser l-Usninsäure und einem farblosen, mit der in Cl. amaurocraea (Flk.) vorkommenden Coccellsäure jedoch nicht identischen Körper sehr geringe Mengen einer, vom Vf. *Destrictinsäure* genannten indigoblauen Substanz, die in sd. Ä., A., Bzl., Eg. u. Chlf. äuſserst wl., in W. unl. ist. Dieser Körper fehlt in der nahe verwandten Cl. amaurocraea (Flk.), sowie in Cl. uncialis (Z.); höchst wahrscheinlich ist der zum Blauen oder Blaugrauen hinneigende Farbenton der Cladina destricta auf die Ggw. fein verteilter Destrictinsäure in, resp. auf der Rinde der Flechte zurückzuführen.

Auf Gneiſsblöcken im Ferwalltale bei St. Anton am Arlberge gesammelte Cladonia macilenta Hoffmann liefert bei wiederholtem Auskochen mit Ä. u. Eindunsten der Auszüge eine ockergelbe bis blaſsrötliche, feinpulverige Kristallmasse, die ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht wurde, u. in der Mutterlauge derbe, farblose Kristalle von *Rhizonsäure* (HESSE, J. pr. Chem. [2] **58**. 527; C. **99**. I. 436).

Der äther. Auszug der von Gneiſsplatten an der Arlbergstraſse bei St. Anton in Tirol gesammelten Lecanora glaucoma (Hoffm.) Ach. [L. sordida α glaucoma (Hoffm.), Zeora sordida α glaucoma (Ach.) Körber] enthält *Atranorsäure*, *Thiophansäure* und *Roccellsäure;* letztere ist in viel reichlicherer Menge vorhanden, als jede der beiden anderen Flechtensäuren, nämlich zu 3%. Es zeigt sich aber, daſs die von Granit der norddeutschen Tiefebene stammende Lecanora glaucoma von der Alpenflechte chemisch verschieden ist, denn diese liefert beim Auskochen mit Ä. wohl Atranorsäure (1,3%) und Roccellsäure (0,9%), aber keine Spur von Thiophansäure. Statt der letzteren S. fand sich eine farblose, aus A. in stereokaulsäureartigen Prismen kristallisierende Verb., die sich in KOH mit intensiv gelber Farbe löste.

Die aus Lecanora (Zeora) sordida (Pers.) isolierte *Zeorsäure* erhält auch bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Eg. keinen über 236° liegenden F. und ergibt bei der Elementaranalyse einen wesentlich höheren H-Gehalt, als er bei der Analyse

der Psorom- und Parellsäure gefunden worden ist; HESSES Vermutung, daſs Zeorsäure mit den genannten Verbb. identisch sei, ist also unzutreffend.

Die frühere Unters. der von Eichenrinden gesammelten Flechte Haematomma leiphaemum (Ach.) Zopf [Lepraria leiphaema Ach.; Haematomma coccineum var. leiphaemum (Ach.) Körber] ergab einen Gehalt an *Atranorsäure*, *Zeorin*, *Leiphämin* u. einem vierten in feinen, farblosen Nädelchen kristallisierenden Körper (LIEBIGS Ann. **321**. 46; C. **1902**. I. 941). Durch fortgesetzte Kristallisation läſst sich das Leiphämin gänzlich von Zeorin befreien, wodurch sein F. bis auf 165—166° herabgedrückt wird; die frühere Angabe (LIEBIGS Ann. **321**. 48) ist daher zu streichen. Die Unters. völlig einheitlichen Materials der Flechte von einer Backsteinmauer zu Edewecht (Oldenburg) lieferte ebenfalls die drei erstgenannten Verbb., aber auch der vierte Körper lieſs sich vollkommen rein darstellen und näher charakterisieren, und zwar als neuen säureartigen Bitterstoff. Man erhält ihn aus PAe. als weiſse, seideglänzende M. feiner, langer Nädelchen vom F. 114—115° u. der Zus. $C_{22}H_{46}O_5$; da er mit keiner der bekannten Flechtensäuren mit Bitterstoffcharakter identisch ist, so bezeichnet Vf. ihn als *Leiphämsäure*. Von dieser letzteren Verb. enthält die genannte Flechte rund 2%, von Atranorsäure etwa 0,8%, von Zeorin 1,5%, von Leiphämin jedoch nur 1‰. Auch eine von Granitblöcken in Bliedersdorf (Hannover) gesammelte Flechte lieferte die gleichen Inhaltstoffe in ungefähr denselben angegebenen Verhältnissen. Wie früher schon gefunden, so wurde auch diesmal konstatiert, daſs die Flechte, im Gegensatz zu H. coccineum, keine Spur von Usninsäure erzeugt.

Neuerdings ausgeführte Elementaranalysen der *Protolichesterinsäure* deuten auf die Zus. $C_{19}H_{32}O_4$, resp. $C_{19}H_{34}O_4$ hin; die früher mitgeteilten (LIEBIGS Ann. **324**. 42), durch niedrigeren C-Gehalt abweichenden Analysenwerte sind durch die sorgfältig ermittelten neueren zu ersetzen. (LIEBIGS Ann. **327**. 317—54. 25/6. [4/4.] Münster i. W. Botan. Inst.) HELLE.

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile.* Achte Mitteilung. Vgl. J. pr. Chem. [2] **65**. 537; C. **1902**. II. 379. Schon vor ZOPF (LIEBIGS Ann. **324**. 59; C. **1902**. II. 904) hat Vf. aus Usnea longissima Ach. neben *(d)-Usninsäure Barbatinsäure* mittels des K-Salzes (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 358; C. **97**. I. 653) isoliert. Auch die Zweifel von ZOPF über die Art von Usnea plicata (L.) Ach. weist der Vf. zurück, ferner hält er entgegen ZOPF die Braunrotfärbung der äther. Lsg. von Usnea ceratina Ach. nicht für charakteristisch für diese Flechte. Dieselbe enthielt, von javanischen Chinarinden stammend, auſser *d-Usninsäure* noch *Usnarsäure*, *Parellsäure* u. *Ceratin*, dagegen nicht *Barbatinsäure* u. *Barbatin*, die vom Vf. früher in dieser Flechte von Titisee gefunden wurden. — Usnea barbata (L.) Fr. Dieselbe wird in drei chemisch sehr unbeständige Unterarten getrennt. a. Usnea barbata var. florida (L.) Fr. = Usnea florida Hoffm. = Usnea florida l. comosa Smrft. Die darin enthaltene angebliche *Carbousninsäure* (Vf., LIEBIGS Ann. **137**. 241) erwies sich als *d-Usninsäure*, bezüglich deren — sowie auch bezüglich der *Usnolsäure* — Vf. gegenüber WIDMAN (LIEBIGS Ann. **324**. 148; C. **1902**. II. 1511) bei seinen früheren Angaben betreffs F., Konstitution, Rkk. etc. verbleibt. Hinsichtlich einzelner Farbenreaktionen der *Usnolsäure*, *Decarbousninsäure* und der daraus mittels Natriumacetat gewonnenen *Acetyldecarbousninsäure* mit $FeCl_3$ bestätigt Vf. zum Teil die Angaben von WIDMAN. Neben d-Usninsäure fand Vf. in U. florida *Usnarsäure*, eine ihr ähnliche S. (geschmacklos, bei 260° sich völlig schwärzend, ohne zu schmelzen), *Plicatsäure* u. *Usnetinsäure*. — b. Usnea barbata var. hirta (L.) Fr. = Usnea florida β) hirta Ach. Neben *d-Usninsäure* fanden sich darin mehrere % *Barbatinsäure*, $C_{19}H_{20}O_7$, sll. in h. Aceton, l. in h. A., zwl. in sd. Eg., wl. in k. Eg.,

zu deren Abscheidung besser als das Na-Salz, $C_{19}H_{19}O_7Na + 2H_2O$, kleine, farblose Kristalle, zll. in h., wl. in k. W., das weniger in k. W. l. K-Salz, aus kons. Lg. wasserfrei, aus verd. Lg. wasserhaltige Kristalle, sich eignet. Beim Erwärmen mit Barythydrat zers. sich die S. in *Betorcinol* u. *Rhizoninsäure*, $C_{10}H_{12}O_4$, welch' letztere mit rauchendem HJ CH_3J, CO_2 und *Betorcinol* liefert. Die früher beschriebene *Rhizonsäure* (J. pr. Chem. [2] **58**. 527; C. **99**. I. 433) erwies sich identisch mit *Barbatinsäure*. Diese gibt beim dreistündigen Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid auf 85° die *Monoacetylbarbatinsäure*, $C_{19}H_{18}(C_2H_3O)O_7$, aus Eg. weiße Nadeln, F. 172°, ll. in A., Ä., Aceton, sll. in Bzl., wl. in Lg., ll. in Alkalien, NH_3, Alkalicarbonaten. Die saure, alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ bräunlichgrün. K-Salz, amorph. — c. Usnea barbata γ) dasypoga (Ach.) Fr. Wie früher (J. pr. Chem. [2] **62**. 436; C. **1901**. I. 185) fand Vf. darin neben *d-Usninsäure* u. *Usnarsäure* etwas *Alectorsäure*, die mit $Ba(OH)_2$ je nach den Bedingungen mehr oder weniger nach Schema a. unter B. von *Isobryopogonsäure:*

$$\text{a. } C_{28}H_{24}O_{15} = C_{26}H_{22}O_{14} + H_2O$$

oder nach b. unter B. von *Alectorinsäure*, $C_{27}H_{24}O_{13} + 2H_2O$, aus Eg. kleine, weiße Nadeln, F. (wasserfrei) 220°, reagiert: b. $C_{28}H_{24}O_{15} = C_{27}H_{24}O_{13} + CO_2$.

Die neutrale Alectorinsäure vermag KOH zu neutralisieren, löst sich in NH_3 und Soda mit gelber, rasch dunkelnder Farbe und gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ braunrote Färbung. Evernia prunastri (L.) Ach. α) vulgaris Kbr. Dieselbe enthielt *Atranorin* und *Evernsäure*, aber keine *Usninsäure*. Evernia furfuracea (L.). Als Bestandteile derselben wurden *Atranorin*, *Evernursäure*, $C_{24}H_{26}O_9$ (statt $C_{22}H_{24}O_8$) und *Furevernsäure* (aus verd. A. weiße, krümelige, aus Prismen bestehende MM., F. 197° unter Zers., sll. in A. und Ä., wl. in k. Bzl., unl. in Lg., ll. in NH_3 und KOH), dagegen nicht die *Olivetorsäure* von Zopf nachgewiesen. — K-Salz der Evernursäure, $C_{24}H_{25}O_9K + 2H_2O$, aus verd. A. kurze, farblose Prismen. Ba-Salz, weißer, flockiger Nd. Beim Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ spaltet sich diese S. in *Evernurol*, $C_{23}H_{26}O_7$, kurze, weiße Prismen, F. 196°, ll. in A., Ä., wl. in Bzl., mehr l. in Chlf., ll. in NaOH, NH_3, $Ba(OH)_2$. Färbt sich mit Chlorkalklsg. rot. — Ramalina farinacea L. Neben *d-Usninsäure* findet sich darin *Ramalinsäure*, $C_{20}H_{26}O_{15}$(?), kleine, weiße, sehr bittere Nadeln, F. 240—245°, zl. in h. Eg., A., sd. Acetessigester, unl. in Bzl., Lg. oder PAe. Die saure, alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ purpurrot. Stereocaulon alpinum Laurer ergab, wie früher, *Atranorin* u. *Usnetinsäure*. Cladonia alpestris (Schaer) (Cladina alpestris Nyl. — Cladonia rangiferina var. alpestris Rabenhorst). Diese vielfach mit den nahe verwandten Arten Cladonia silvatica und Cl. rangiferina gemengte Flechte enthält je nachdem *l-* oder *i-Usninsäure* u. geringe Mengen einer an Protocetrarsäure erinnernden S. — Cetraria islandica (L.) Ach. Als *Lichesterinsäuren* sind im wesentlichen vier Säuren zu unterscheiden: *Protolichesterinsäure*, F. 108 bis 109°, *Lichesterinsäure* (entdeckt von Schnedermann u. Knop), F. 124°, *Proto-α-lichesterinsäure*, F. 106—107° und *α-Lichesterinsäure* (entdeckt von Hilger und Buchner), F. 122°. Die *Protolichesterinsäure* von Zopf (Liebigs Ann. **324**. 39; C. **1902**. II. 904) ist nichts anderes als *Proto-α-lichesterinsäure* und ein Übergang derselben in die Lichesterinsäure ausgeschlossen. Bei der Extraktion von *C. islandica*, a. aus Stuttgart und b. aus Leipzig bezogen, erhielt Vf. neben *Protocetrarsäure Proto-α-lichesterinsäure*, $C_{18}H_{20}O_8$, farblose, glänzende Blättchen, F. 106—108°, ll. in h. Eg., h. Bzl., Ä. oder Chlf., wl. in k. Eg., k. Bzl., kl. in Lg., unl. in W. Die Chlf.-Lsg. zeigt $[\alpha]_D = +13{,}8°$ (t 15°, c 2). K-Salz, farblose, durchscheinende M., die sich bei längerem Stehen der wss. Lsg. ebenso wie das entsprechende NH_4-Salz, zur freien S. zers. Ag-Salz, $C_{18}H_{29}O_8Ag$, weißer, amorpher Nd., unl. in W. und A. Ba-Salz, $(C_{18}H_{29}O_8)_2Ba$, weißer, flockiger Nd., unl. in Wasser. *Methylester*,

$C_{18}H_{20}O_5CH_3$. B. aus dem entsprechenden Ag-Salz in CH_3OH mittels CH_3J. Aus h. Eg. farblose, glänzende Blättchen, F. 33°, sll. in A., Ä., Chlf., unl. in W. Die in reinem Zustande auch bei 70—80° u. beim Erhitzen in Lsgg. von A., Bzl., Eg., KOH etc. ziemlich beständige Proto-α-lichesterinsäure verwandelt sich bei Konzentration ihrer Bzl.- oder Ä.-Lsgg. in *Dilichesterinsäure* und *α-Lichesterinsäure*, und liefert bei längerem Kochen mit $Ba(OH)_2$ *α-Lichesterinsäure* und *Lichestronsäure*, $C_{17}H_{32}O_4$, F. 80°, bezw. letztere Säure allein beim sechsstündigen Erhitzen mit der 20—30fachen Menge 10%ig. Kalilsg. Beim vierstündigen Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid bildet die Proto-α-lichesterinsäure neben geringen Mengen *Dilichesterinsäure α-Lichesterinsäure*, $C_{18}H_{30}O_5$, welch' letztere bei sechsstündigem Erhitzen mit 20—30 Tln. 10%ig. KOH CO_2 u. *Lichestronsäure* liefert. Die Protolichesterin- und die Proto-α-lichesterinsäuren reduzieren in Form ihrer K-Salze sofort $KMnO_4$ und bilden mit NH_4Cl-Lsg. ll. NH_4-Salze, während die K-Salze der Lichesterin- und α-Lichesterinsäure ziemlich resistent gegen $KMnO_4$ sind und gut kristallisierende NH_4-Salze geben. Die in der Stuttgarter Flechte enthaltene, bezw. aus der Proto-α-lichesterinsäure in äther. Lsg. bei 60—80° gewonnene *Dilichesterinsäure*, $C_{36}H_{60}O_{10} + 3H_2O$, weiße, celluloseähnliche Fäden, bei 120° ihr W. verlierend, ist ll. in Ä., Bzl., wl. in Lg., kl. in PAe. Eine β-Lichesterinsäure gibt es nicht, auch die Natur der γ-Lichesterinsäure ist noch aufzuklären, doch ist die Ansicht von R. Böhme (Arch. der Pharm. **241**. 1; C. **1903**. I. 697), es gebe nur eine Lichesterinsäure, F. 124—125°, nicht haltbar. Letzterem lag anscheinend auch die Proto-α-lichesterinsäure vor. Die Annahme Simons (Arch. der Pharm. **240**. 521; C. **1902**. II. 1328) von dem V. von *Cetrarsäure* in C. islandica hat Vf. nicht bestätigen können. — Cetraria juniperina (L.) Ach. In den beiden Varietäten derselben a. C. junip. genuina Kbr. = C. junip. var. terrestris (Schaer.) und b. C. junip. alvarensis Fr. = C. junip. var. tubulosa (Schaer.) fand Vf. *l-Usninsäure*, *Chrysocetrarsäure* und *Vulpinsäure*, aber nicht die wohl noch zweifelhafte *Cetrarialsäure* von Zopf (Liebigs Ann. **324**. 59; C. **1902**. II. 907). — Parmelia conspersa (Ehrh.) Ach. = Imbricaria conspersa Kbr. In dieser wies Vf. neu die *Conspersasäure* nach, kugelige Aggregate, F. 252° unter Schäumen, wl. in h. A., Aceton, kl. in Ä., unl. in Bzl., Lg., Chlf. und W. Die saure, alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig $FeCl_3$ purpur. *Usnetinsäure* fand sich entgegen Zopf in dieser Flechte nicht. — Parmelia saxatilis (L.) var. retiruga Th. Fr. Dieselbe enthielt *Atranorin*, *Protocetrarsäure* u. *Saxatsäure*, $C_{25}H_{40}O_8$, aus verd. Aceton farblose Blättchen, F. 115°, ll. in A., Ä., Aceton, unl. in W. Ba-Salz, $C_{25}H_{38}O_8Ba$, amorpher Nd., wl. in k. W. Parmelia saxatilis var. omphalodes (L.) Fr. Aus derselben wurden *Atranorin*, eine der Protocetrarsäure nahe stehende *Säure*, kleine, weiße Nadeln, *Saxatsäure*, aber keine *Lobarsäure* (s. Knop, C. **1872**. 172) abgeschieden. Parmelia cetrata Ach. Aufgefunden wurde die *Cetratasäure*, $C_{20}H_{24}O_{14}$, vielleicht homolog der *Bryopogonsäure*. Kleine, weiße, sechsseitige Nadeln, F. 178—180° unter Aufschäumen, von bitterem Geschmack, swl. in Ä., l. in A., unl. in Bzl., Lg. u. W. Die alkoh., saure Lsg. färbt sich mit wenig $FeCl_3$ purpurrot. Parmelia perlata (L.) Ach. Dieselbe enthielt *Atranorin* neben geringen Mengen einer auch der Qualität nach wechselnden *Säure*, aber anscheinend keine *Lecanorsäure* noch *Vulpinsäure*, deren Ggw. nur auf Beimengungen zurückzuführen ist. Parmelia tinctorum Despreaux, Nyl. = P. coralloidea Wainio. Dieselbe, verschieden von P. perlata und P. olivetorum (vgl. J. pr. Chem. [2] **62**. 456; C. **1901**. I. 185) enthielt neben *Atranorin* beträchtliche Mengen *Lecanorsäure*. Parmelia olivetorum Nyl. Aus dieser isolierte Vf. *Atranorin*, *Olivetorin*, aus alkoh. Lsg. durch h. W. zarte, weiße Nadeln, F. 143°, zwl. in Ä., l. in w. Bzl. — die alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig $FeCl_3$ purpurviolett — und *Olivetorsäure*, aus verd. Aceton weißes Kristallpulver, F. 141°, für die Vf. entgegen

ZOPF (LIEBIGs Ann. **313**. 341; C. **1901**. I. 188) die Formel $C_{21}H_{28}O_7$, bestätigt durch die Zus. des Ba-Salzes, $(C_{21}H_{25}O_7)_2Ba$, flockiger, weifser Nd., l. in W., annimmt. Die alkoh. Lsg. der S. färbt sich mit $FeCl_3$ purpurn, mit wenig Chlorkalklsg. blutrot, mit $Ba(OH)_2$ aber erst nach einiger Zeit unten grünlich und oben gelblich. Parmelia olivacea (L.) Ach. In dieser fanden sich neu *Olivacein*, $C_{17}H_{22}O_6 + H_2O$, aus W. farblose oder schwach rötliche, lange Nadeln, F. 156° unter schwachem Schäumen, bei 100° ihr Kristallw. verlierend, ll. in A., Ä., Bzl. und Eg., wl. in k. W.; die alkoh. neutrale Lsg. färbt sich mit wenig $FeCl_3$ purpurviolett, mit wenig Chlorkalklsg. blutrot, und *Olivaceasäure*, $C_{15}H_{18}O_5(OCH_3)CO_2H$, metamer zum Olivacein, kugelige Aggregate, F. 138°, sll. in A., Ä., Aceton, unl. in W. oder Lg. Gibt mit wenig $FeCl_3$ und wenig Chlorkalklsg. violette, bezw. blutrote Färbung u. mit konz. HJ *Orcin*. K-Salz, kleine, weifse Warzen, ll. in W. Ba-Salz, ll. in Wasser. Nephromium Lusitanicum Schaerer. Dieselbe enthielt neben *Nephromin* noch ein oder zwei von diesem und von *Physcion* verschiedene *Körper*. Gasparrinia medians Nyl. In einer Probe dieser Flechte fand Vf. neben *Calycin* (33 %) noch *Pulvinsäurelakton*, orangegelbe Nadeln, F. 211—212°. Gyalolechia epixantha Ach. = Gyalolechia aurella Kbr. Neben *Calycin* (65 %) wurde noch *Äthylpulvinsäure* erhalten, die aus dem vorhandenen Pulvinsäurelakton durch Einw. des A. entstanden war. Die in Betracht kommenden *Verbb.* von *Pulvinsäurelakton* und *Calycin*, $C_{18}H_{10}O_4 \cdot C_{18}H_{12}O_5$, $(C_{18}H_{10}O_4)_2C_{18}H_{12}O_5$ u. $(C_{18}H_{12}O_5)_2C_{18}H_{10}O_4$ hat Vf. als Körper, F. 216—217°, 211—213° u. 226—228° synthetisch erhalten und auch in der Natur nachgewiesen, doch vermögen beide Substanzen noch in anderen Verhältnissen zusammen zu kristallisieren. Urceolaria scruposa Ach. Dieselbe, var. vulgaris, enthält tatsächlich *Lecanorsäure* entgegen ZOPF (LIEBIGs Ann. **324**. 74; C. **1902**. II. 904). Pannaria lanuginosa (Ach.) Kbr. Wie früher (J. pr. Chem. [2] **63**. 540; C. **1901**. II. 489) fand Vf. darin *Oxyroccellsäure* und *Pannarsäure;* auch die in Pulveraria farinosa angeblich enthaltene *Pulverarsäure* (J. pr. Chem. [2] **58**. 545; C. **99**. I. 433) ist wohl nichts anderes als Pannarsäure. Diese liefert bei der Trockendest. im CO_2-Strome CO_2 und *Pannarol*, $C_9H_8O_2$, aus verd. A. kleine, weifse Nadeln, F. 176°, sll. in Ä. und Aceton. Gibt in alkoh. Lsg. mit wenig $FeCl_3$ eine blaugrüne Färbung und beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4, wie die Pannarsäure selbst, eine stahlblaue *Masse*, $C_9H_6O_2 + 3H_2O$, an der Luft zu bläulich schwarzen Brocken austrocknend, unl. in allen üblichen Solvenzien, bei hoher Temperatur sich zers., ohne zu schmelzen. Pertusaria rupestris (DC.) Kbr. = P. communis *β)* areolata Fr. Bestandteile derselben sind a. *Areolatin*, b. *Areolin* u. c. *Gyrophorsäure*. a. Weifse, in Masse blafsgrünlich erscheinende Nadeln, $C_{11}H_7O_6OCH_3$, F. 270°, wl. in sd. A., Ä., ll. in h. Eg. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ dunkel und liefert mit konz. HJ das *Areolatol*, $C_9H_8O_4 + H_2O$, bei 100° sein Kristallw. verlierend, aus Eg. weifse Nadeln, von 220° ab sublimierend, ohne F., die alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig $FeCl_3$ purpurn; b. weifse, kugelige Kristallaggregate (aus h. Eg. auf Zusatz von h. W.), F. 243°, sll. in A., färbt sich in alkoh. Lsg. mit wenig $FeCl_3$ purpurrot, c. aus h. A. kleine, kurze Prismen, $C_{16}H_{14}O_7$, F. 200—202°. — Pertusaria glomerata (Ach.) Schaer. = Porina glomerata Ach. Abgeschieden wurden a. *Porin*, $C_{43}H_{67}O_9(OCH_3)$ (?), sehr kleine, gelbliche Blättchen, ll. in h., zl. in k. A., F. 166°, die bei dem Verf. nach ZEISEL einen Körper, *Porinin* (nC_3H_8O), aus Eg. farblose Nadeln, F. 70—71°, sll. in A., unl. in W., ll. in Bzl., zurücklassen. b. *Porinsäure*, $(C_{11}H_{12}O_4)_3 + H_2O$, bezw. nach dem Trocknen bei 100° $C_{11}H_{12}O_4$, körnige, aus sehr kleinen Nadeln bestehende M., ll. in Ä., A., Aceton, F. (wasserfrei) 218° unter heftigem Schäumen. Liefert beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ eine *Verb.*, fast farblose, platte Nadeln, bei 58° und nach dem Trocknen im Exsikkator bei 92° schm., ll. in A., Ä., Aceton; gibt wie die Porinsäure mit Chlorkalklsg. eine blutrote Färbung, aber nicht, zum Unterschied von

dieser S., mit $FeCl_3$. Bacidia punicea. Ä. nahm aus dieser Flechte nichts Bemerkenswertes auf. Calycium chlorinum Stenh. In einem Exemplar dieser Flechte fand Vf. 6,25% *Vulpinsäure* und 0,93% *Calycin*, in anderen kein Calycin u. ein andermal neben Vulpinsäure *Leprarsäure*. — Lepraria latebrarum Ach. Diese Flechte ist auch in chemischer Beziehung durchaus nicht so beständig, als man nach ZOPF (LIEBIGs Ann. **295**. 290; **297**. 310; **313**. 317) anzunehmen hat. So erhielt Vf. einmal *d-Usninsäure*, *Atranorin*, *Oxyroccellsäure*, $C_{17}H_{32}O_5$, glänzende Blättchen, F. 128°, *Talebrarsäure*, aus Eg. blafsgelbe, vierseitige Prismen, F. 208° unter heftigem Schäumen, swl. in h. A., Eg. oder Ä., unl. in Bzl. — dieselbe gibt mit konz. H_2SO_4 *Talebrarinsäure*, gelbe, glänzende Nadeln, zu einem gelblichen Pulver zerfallend, F. 182°, ll. in A. und auch in sd. W. — sowie *Leprarin* von ZOPF, F. 155°. Letzteres ist zweckmäfsiger als *Leprariasäure*, $C_{16}H_{15}O_6(OCH_3)$, zu bezeichnen; die alkoh. Lsg. dieser S. färbt $FeCl_3$ purpurrot. *Lepraridin* von ZOPF ist der *Äthyl-*, *Leprarinin* der *Methyl-* und *Lepralid* anscheinend der *n-Propylester* dieser S. Mit konz. HJ, D. 1,7, liefert sie *Norleprariasäure*, kleine, weifse Nadeln saurer Rk., F. 215°, l. in h. Chlf. und h. Bzl. Ein andermal fand Vf. nur *Oxyroccellsäure* und *Atranorin* in dieser Flechte, später beobachtete er neben diesen beiden Bestandteilen einmal *Zeorin*, F. 236°. (J. pr. Chem. [2] **68**. 1—71. 30/6. [Mai.] Feuerbach.) ROTH.

Maurice Javillier, *Über einige proteolytische Fermente, welche mit dem Labferment in den Pflanzen vorkommen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 693—97. 5/7. — C. **1903**. I. 1229.) DÜSTERBEHN.

Fausto Gabbrielli, *Über Stechginster.* Diese Pflanze (Ulex europaeus) wird in Italien noch viel zu wenig verwertet. Vf. beschreibt dieselbe eingehend und teilt folgende Analysen ihrer Zus. mit (Durchschnitt von 4 Proben):

W.	Organ. Stoffe	Anorgan. Stoffe	N	P_2O_5	K_2O	CaO
52,85	45,48	1,66	0,76	0,09	0,3	0,3%.

Speziell in gebirgigen u. unfruchtbaren Gegenden kann der Stechginster vielfache Anwendung finden, vielleicht auch als Futter, sicher aber vorteilhaft als Streu und auch als Düngemittel, in letzterer Beziehung ist er wohl wertvoller u. billiger als Stallmist. (Staz. sperim. agrar. ital. **36**. 385—409. [10/5.] Pisa. Agrikulturchem. Laboratorium.) ROTH.

Rudolf Tiemann, *Über die chemischen Bestandteile von Globularia Alypum.* Vf. versuchte zunächst ohne Erfolg durch successive Extraktion der Blätter mit CS_2, Ä., Chlf., A. u. W. nach SCHLAGDENHAUFFEN zu einem einheitlichen Körper zu gelangen, auch vermochte er nicht, in einem dieser Auszüge Zimmtsäure nachzuweisen. Nachdem auch die Bleihydroxydmethode (vgl. RETZLAFF, Arch. der Pharm. **240**. 561; C. **1903**. I. 42) nicht zum Ziele geführt hatte, extrahierte Vf. die Blätter nacheinander mit Ä. und A. und verarbeitete das äth. Extrakt nach der BOEHMschen Magnesiamethode. Das mit Hilfe von gebrannter Magnesia in ein feines Pulver verwandelte äth. Extrakt wurde mit W. erschöpft, der wss. Auszug mit H_2SO_4 angesäuert und der Nd. in absolut. A. gel. Aus der Lsg. schied sich die zweibasische *Globulariasäure*, $C_{26}H_{32}O_7$, ab; fünfseitig prismatische Kristalle, F. 228—230° unter geringer Gasentw., ll. in A., Aceton, Essigäther, Eg., weniger in Chlf. u. Ä., unl. in W. Wird von Alkalicarbonaten sehr langsam ohne Gasentw. aufgenommen, löst sich in NH_3 u. Ätzalkalien farblos, ist optisch inaktiv, entfärbt $KMnO_4$ bereits in der Kälte, absorbiert in Eg.-Lsg. reichlich Brom, färbt sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ nicht, wird von konz. H_2SO_4 mit gelber, später braun werdender Farbe gel., reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Kochen schwach, enthält keine

Methoxylgruppe. Kristallinische Salze konnten nicht erhalten werden. — Die alkoh. Mutterlauge der S. enthielt einen Bitterstoff, das *Pikroglobularin*, $C_{24}H_{30}O_7$, gelblich weifses, amorphes Pulver von enorm bitterem Geschmack, erweicht bei 60°, schm. bei ca. 100° unter Blasenb., ll. in A., Chlf., Aceton, Eg., schwerer in Ä. u. Bzl., swl. in W., wird durch konz. H_2SO_4 rot, durch $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. braunrot gefärbt; enthält keine Methoxylgruppen.

Das alkoh. Extrakt gab in einer Menge von 2,5% der trocknen Blätter an h. W. ein kristallinisches Farbstoffglucosid, das *Globulariacitrin*, $C_{27}H_{30}O_{16}$ (bei 100° getrocknet), ab. Gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln aus verd. A., beginnt bei 182° zu sintern und ist bei 190° unter starker Gasentw. geschmolzen, swl. in k. W., ll. in h. W., A., Eg. und Amylalkohol, unl. in Ä., Chlf., Bzl., schmeckt in alkoh. Lsg. etwas bitter, l. in Alkalien mit dunkelgelber, in konz. H_2SO_4 mit goldgelber, in konz. HNO_3 mit blutroter Farbe. Kupfersulfatlsg. wird grün gefärbt u. erst nach längerem Kochen reduziert, NYLANDERs Lsg. wird nicht verändert. In der alkoh., optisch inaktiven Lsg. ruft alkoh. Bleiessig einen orangeroten, in Eg. ll. Nd., in der kalten gesättigten wss. Lsg. $FeCl_3$ eine grüne, beim Kochen in Rotbraun übergehende Färbung hervor. Beim Kochen der wss. Lsg. mit 1%ig. H_2SO_4 spaltet sich das Globulariacitrin im Sinne der Gleichung:

$$C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_7$$

in *Quercetin*, *Glucose* und *Rhamnose*. Getrennt wurden die beiden Zucker durch fraktionierte Kristallisation der Osazone aus Aceton nach WILL. — Das alkoh. Extrakt enthielt aufserdem reichliche Mengen von Cholin. (Arch. der Pharm. **241**. 289—306. 11/7. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Charabot und **A. Hébert**, *Einfluſs der Natur der äuſseren Umgebung auf den Säuregehalt der Pflanzen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 698—703. 5/7. — C. **1903**. I. 1230.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Freiherr von Seiller, *Zur Kenntnis eisenhaltiger Substanzen im Blute.* Die Unterss. bezweckten festzustellen, ob und welche Mengen Eisen sich neben dem Hämoglobineisen im Blute Chlorotischer vorfinden. Dazu wurde das Verhalten der Eisenalbuminate zu salzsaurem A. benutzt, an welchen jene ihr Eisen leicht und vollständig abgeben. In 2 Fällen von Chlorose liefs sich im Blute nicht dem Hämoglobin angehörendes Eisen nachweisen, und zwar fanden sich davon in einem Falle beachtenswerte Mengen, in einem zweiten Falle nur Spuren. Vf. glaubt, daſs es sich im ersten Falle zugleich um mangelhaft assimiliertes und infolgedessen zu Hämoglobin nicht assimilationsfähiges Eisen handeln könne. (Beiträge zur Geburtshilfe u. Gynäkolog. [Festschr. f. RUDOLF CHROBAK] 1903. Chem. Lab. Krankenanst. „Rudolfstiftung" Wien. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

G. Galeotti, *Neue Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit und den osmotischen Druck der tierischen Gewebe. (Zugleich eine Bemerkung über die Natur der Reaktion, welche bei dem Absterben des Protoplasmas eintritt.)* Die in der früheren Arbeit erhaltenen Resultate (Z. Biolog. **43**. 289; C. **1902**. II. 1219), denen zufolge die elektrische Leitfähigkeit der tierischen Gewebe nach dem Tode des Zellprotoplasmas bedeutend abnimmt, gaben zu dem Schlusse Veranlassung, daſs eine Feststellung von Ionen beim Absterben des Protoplasmas stattfinde. Vf. hat nun die Frage nach der Natur der Rk., die beim Absterben des Protoplasmas stattfindet, verfolgt, indem er zunächst untersuchte, ob die Veränderung der Ionenkonzentration beim Absterben des Protoplasmas von einer Veränderung der totalen molekularen Konzentration desselben begleitet sei. Zu diesem Zwecke wurde gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit und der osmotische Druck verschiedener Organe sowohl

während des Lebens ihrer zellulären Elemente, als auch nach dem Tode derselben und schließlich wenn die Fäulnisspaltungen schon begonnen hatten, bestimmt. Es ergab sich, daß bei dem Übergang vom Lebens- in den Todeszustand die elektrische Leitfähigkeit des Herz-, Milz- und Muskelgewebes eine Verminderung von 30,98%, bezw. 41,97%, bezw. 44,93% erlitten hatte; im Gegensatz dazu war die molekulare Konzentration fast dieselbe geblieben. Daraus geht hervor, daß die beim Absterben des Protoplasmas eintretenden Rkk. derart sind, daß infolge derselben die Zahl der freien Ionen sich vermindert, während die Zahl der osmotisch aktiven Mol. sich gar nicht oder nur in sehr geringem Maße ändert. Solche Rkk. zwischen proteïschen Substanzen und gewissen Salzen lassen sich künstlich herbeiführen; sie sind von großer Bedeutung für die physikalisch-chemischen Unterss. der sog. proteïschen Verbb. — Sowohl die elektrische Leitfähigkeit, wie die molekulare Konzentration der untersuchten Gewebe nahm bei Eintritt der Putrefaktion beträchtlich zu, was darauf zurückzuführen ist, daß die die Fäulnis begleitenden Spaltungsprozesse eine starke Vermehrung der Ionenzahl und der elektrisch neutralen, aber osmotisch aktiven Moleküle verursachen. (Z. Biolog. **45**. 65—78. [Februar.] Cagliari. Univ.) PROSKAUER.

Ernst Weinland, *Über die von Ascaris lumbricoides ausgeschiedene Fettsäure.* In Ergänzung seiner früheren Mitteilung über die beim Ablauf des Lebensprozesses in Ascaris lumbricoides entstehenden Fettsäuren, die im wesentlichen aus Baldriansäure bestehen sollen (Z. Biolog. **42**. 55; C. **1901**. II. 1232), teilt Vf. Elementaranalysen von neuem isolierter Ca-Salze mit, aus denen hervorgeht, daß von Ascaris zweifellos auch Gemenge von Fettsäuren ausgeschieden werden können. Eins dieser in die Ca-Verbb. übergeführten Säuregemenge gab Zahlen, die auf eine Mischung von *baldriansaurem* und *capronsaurem* Calcium schließen lassen; es ist auch möglich, daß hier ein Gemenge der nächst benachbarten Fettsäuren vorliegt. Womit die beobachteten Verschiedenheiten in der Fettsäureausscheidung zusammenhängen, läßt sich nicht angeben. (Z. Biolog. **45**. 113—16.) PROSKAUER.

K. Kiesel, *Über Aceton und das Vorkommen von Aceton im normalen Pferdeharn.* Nach Aufführung der Literatur über das V. u. den Nachweis des Acetons, schildert Vf. seine Verss. zur Feststellung der Frage, ob der Pferdeharn unter n. Verhältnissen Aceton enthält und wieviel davon. Durch die Jodoformrkk., LEGALS Rk. und die PENZOLDTsche Probe (B. von Indigo mit o-Nitrobenzaldehyd bei Ggw. von Alkali) ließ sich feststellen, daß Aceton ein n. Bestandteil des Pferdeharns ist. Die Menge dieses Körpers beläuft sich unter physiologischen Verhältnissen auf einige (2,3—4) mg im l. Harn. Zur quantitativen Best. des Acetons im Pferdeharn erwiesen sich die MESSINGERsche Methode, sowie alle Verff., die auf der B. von Jodoform beruhen, als nicht brauchbar, weil in das Destillat des Pferdeharns außer Aceton auch noch andere jodbindende Stoffe übergehen, welche sich nicht von letzterem trennen lassen und deshalb bei der Jodierung mit bestimmt werden. Da deren Menge ein Vielfaches von der des Acetons ist, so gibt eine Jodierungsmethode weitaus zu hohe Resultate. Die jodbindenden Stoffe sind zum Teil Phenole u. unter besonderen Umständen Benzoesäure, die sich nach längerem Stehen des Harns aus der Hippursäure abspaltet; ein sehr großer Teil dieser Stoffe ließ sich jedoch nicht identifizieren. Die kleinen Mengen von Phenolen, welche in das Harndestillat übergehen, können mit Hilfe der durch MILLONS Reagens entstehenden Rotfärbung kolorimetrisch bestimmt werden. Diese Färbung fällt aber intensiver aus bei den Kresolen, als beim Phenol, daher benutzt man als Vergleichslsg. eine Mischung von p-Kresol (4 Teile) und Phenol (1 Teil). Wegen der geringen Mengen von Phenolen, um die es sich im Destillat des Pferdeharns handelt, fällt der Fehler, der etwa daraus entsteht, daß die Normallsg. im Vergleich zu der Mischung der Phenole im

Destillat einige Prozent Kresol zu viel und dafür Phenol zu wenig enthält, nicht ins Gewicht. Als Kolorimeter benutzte Vf. den GALLENKAMPschen App.

Zur *Bestimmung des Acetons* wandte Vf. ebenfalls eine kolorimetrische Methode an, die auf dem Prinzip beruht, daſs, wenn die Empfindlichkeitsgrenze einer Rk. für einen bestimmten Stoff genau bekannt ist, man mit Hilfe dieser Kenntnis den betreffenden Stoff quantitativ annähernd genau zu bestimmen vermag. Für die quantitative Best. des Acetons auf diesem Wege eignet sich die PENZOLDTsche Indigoprobe, deren Empfindlichkeitsgrenze bei 1,6 mg Aceton liegt. Vf. verwandte 5 ccm Destillat, 5 ccm konz. o-Nitrobenzaldehydlsg., $^1/_2$ ccm NaOH u. 10 ccm Chlf. 5 ccm Destillat aus 10 l n. Harn lieſsen z. B. das Chlf. noch farblos, weil sie weniger als 1,6 mg Aceton enthielten. Wenn man nun Mischungen vom Destillat mit einer Acetonlsg. von genau bekanntem Gehalt herstellt, d. h. immer nur nach Bedarf im Reagensglase, so daſs je 5 ccm dieser Mischungen um 1 mg Aceton differieren, so kommt man zuletzt zu einer Zus., die die Rk. gerade gibt, d. h. in derselben sind annähernd — auf 0,1 mg genau — 1,6 mg Aceton enthalten. Es läſst sich durch Subtrahieren der zugesetzten Acetonlsg. von 1,6 mg leicht berechnen, welcher Anteil davon auf das Aceton des Destillats, bezw. des Harns entfällt. (PFLÜGERs Arch. **97**. 480—538. Physiol. Inst. Tierärztl. Hochsch. Stuttgart.) PROSKAUER.

Aristides Kanitz, *Eine Bemerkung zu Herrn E. Weinlands Untersuchungen: „Über Antifermente II.“* Die Ansicht WEINLANDs (Z. Biolog. **44**. 45; C. **1903**. I. 181), daſs die Antifermente durch gröſsere Konzentrationen der Alkalilsgg. nicht beeinfluſst werden, hält Vf. durch den (l. c.) angeführten Vers. nicht für erwiesen, weil der Unterschied in der Alkalität einer 0,4 und 1%igen Sodalsg. nicht groſs genug sei, um daraus Folgerungen ziehen zu können. Die Menge des in der Sodalsg. gebildeten NaOH oder die damit proportionale Konzentration der OH-Ionen ist das Maſs der Alkalinität; danach würden die von WEINLAND verwendeten Sodalsgg. einer 0,0276, bezw. 0,017%igen NaOH-Lsg. entsprechen. Deshalb könne die 1%ige Sodalsg. auf das Antitrypsin kaum einen gröſseren Einfluſs ausüben, als die 0,4%ige. Die Verss. müſsten in Lsgg. einer starken Base, z. B. NaOH, $Ba(OH)_2$, durchgeführt werden, wobei allerdings der Umstand, daſs das Trypsin selbst das Optimum seiner Wirksamkeit in schwach alk. Lsg. (nicht über $^1/_{70}$ Mol. OH-Ionen im l [Ztschr. physiol. Ch. **37**. 75; C. **1903**. I. 48]) ausübt, die experimentelle Kontrolle der Frage erschweren kann. (Z. Biolog. **45**. 117—18. [7/5.] Leipzig.) PROSKAUER.

Ernst Weinland, *Zu der Bemerkung von Herrn Aristides Kanitz betreffend meine Untersuchung: „Über Antifermente II“.* Auf den im vorstehenden Referat gemachten Einwand erwidert Vf., daſs er seine Verss. im Hinblick auf die innerhalb des lebenden Organismus verwirklichten Verhältnisse angestellt habe. Ein höherer Gehalt an Sodalsg. schädigt übrigens, wie VERNON gezeigt hat, das Trypsin (gemessen in seiner Wirkung auf Fibrin) auſserordentlich. Schlieſslich könnten geringe Schwankungen in der Alkalinität eines Gewebes für die in diesem sich abspielenden chemischen Prozesse von sehr groſsem Einfluſs sein, und auch aus diesem Grunde hält Vf. seine Versuchsanordnung für eine berechtigte. (Z. Biolog. **45**. 119—20.) PROSKAUER.

A. J. Winogradow, *Über den Einfluſs einiger Teerfarbstoffe auf die Verdauung.* Die auf Veranlassung von CHLOPIN unternommene Unters. wurde in METTEschen Röhrchen ausgeführt. Als Reagens diente membranfreies Hühnereiweiſs, das zur Verdauung nötige Ferment wurde aus der Schleimhaut von Schweinemägen nach dem gewöhnlichen Verf. durch 0,2%ige HCl gewonnen. Die in W. ll. Farben kamen in 2%iger Lsg., die swl. in einer Konz. zur Verwendung, welche jeweilig

bestimmt wurde. Auf 2—5 ccm Magensaft wurden wechselnde Mengen Farbstoff verwendet. Das Ergebnis der Verss., welche in Tabellen zusammengestellt sind, faſst Vf. dahin zusammen: Die 12 Farben: Safranin, Ponceau RR, Azofuchsin G, Orange II, Cörulein S, Phloxin R. B. N., Jodeosin, Chrysanilin, Magdalarot, Azoflavin, Benzopurpurin und Cerise üben schon in der Menge einiger Milligramme, was im Verhältnis zur Verdauungsfl. nur einige $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$ % ausmacht, auf die Verdauung des Eiweiſses durch Pepsin einen stark verlangsamenden, fast gänzlich hindernden Einfluſs aus. Die 13 Farben: Chinolingelb, Methylengrün, Säuregrün, Jodgrün, Azosäuregelb C, Gelb T, Naphtolgelb, Anilingrün, Primulin, Auramin C, Anilinorange, Martiusgelb und Metanilgelb schwächen die Verdauungsfähigkeit des Pepsins merklich, wenn auch in etwas geringerem Grade als die 12 ersten Farben, sie erscheinen in jedem Falle nicht indifferent. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 589 bis 592. 1/7. Dorpat. Hyg. Inst. d. Kaiserl. Univ.) Woy.

Vaughan Harley und **Wakelin Barrat**, *Experimentalstudie über die Bildung von Gallensteinen.* In die normale Gallenblase gesunder Hunde eingeführte Gallensteinfragmente sind nach 6 Monaten bis 1 Jahr vollständig verschwunden; werden aber gleichzeitig pathogene Bakterien eingeführt, so daſs Cholecystitis entsteht, so bleiben die Gallensteinfragmente mehr oder weniger unverändert. (Journal of Physiology **29**. 341—51. 15/6. London. Univ. College. Department of Pathol. Chemistry.) Burian.

G. P. A. Hanford, *Untersuchung der physiologischen Wirkung u. Toxikologie des Cäsiumchlorids.* Vf. untersuchte die physiologische Wirkung von Cäsiumchlorid bei Fröschen, Kaninchen, Katzen und Hunden, ferner den Einfluſs des Salzes auf den Stoffwechsel von Hunden u. die Ausscheidung des Cäsiumchlorids beim Hund und beim Menschen. Die wichtigsten Resultate der Unters. sind folgende: 1. Beim Frosche bewirkt subkutane Injektion von Cäsiumchlorid vollständige Paralyse ohne vorausgehende Erregbarkeitssteigerung. — 2. Bei den Mammaliern erzeugen groſse Dosen von Cäsiumchlorid ($^1/_2$—1 g pro Kilogramm Tier) schwere Vergiftungserscheinungen — gastrointestinale Störungen, Verlust der Reflexerregbarkeit, progrediente Lähmung —, die schlieſslich durch Herzlähmung zum Tode führen. — 3. Durch kleine Dosen (0,040—0,275 g pro Kilogramm Tier) wird der Stoffwechsel von Hunden nicht merklich alteriert. — 4. Die Ausscheidung des Cäsiumchlorids erfolgt schnell durch den Darm und durch die Nieren; 1 Stde. nach der Einführung von 0,375 g Cäsiumchlorid war beim Menschen bereits Cäsium im Harn nachweisbar. (American Journ. of Physiology **9**. 214—37. 1/6. New-Haven. Sheffield Lab. of Physiol. Chemistry.) Burian.

Max Voit, *Ausnutzungsversuche bei Aufnahme von trockenem und gequollenem Eiweiſs mit und ohne Zugabe von Fleischextrakt.* Die Verss. wurden vergleichsweise mit frischem und ausgewaschenem Muskelfleisch, Fleischmehl (vgl. Prausnitz, Z. Biolog. **42**. 377; C. **1901**. II. 1236) und Fleischmehl mit Fleischextrakt angestellt. Der durch den Kot bedingte Verlust an Trockensubstanz, organ. Substanz und namentlich an N war in den beiden Reihen mit Fleischmehlnahrung deutlich gröſser, als in den entsprechenden Reihen mit ausgewaschenem u. frischem Fleisch; die Ausnutzung nach Aufnahme des Fleischmehles war also schlechter, als die nach Aufnahme der letztgenannten beiden Fleischarten. Diese schlechtere Ausnutzung kann wohl nur auf die durch die Darst. aus frischem Fleisch bedingte Änderung des physikalischen Zustandes des Fleischeiweiſses zurückgeführt werden. Die vermehrte Ausscheidung von organischer, namentlich N-haltiger Substanz im Fleischmehlkote läſst darauf schlieſsen, daſs gröſsere Mengen des Fleischmehles unresorbiert im Kote mit abgegangen sind. Das schlechter ausnutzbare, mehr Kot

bildende Fleischmehl veranlafste zugleich eine schlechtere Ausnutzung des Fettes, ein Beispiel dafür, dafs die Ausnutzbarkeit eines Nahrungsmittels keine unveränderliche Gröfse darstellt, sondern durch gleichzeitig aufgenommene andere Nahrungsmittel beeinflufst werden kann. Man ist deshalb nicht berechtigt, die Ausnutzbarkeit eines Nahrungsmittels derart zu bestimmen, dafs man es mit anderen Nahrungsmitteln von vorher bestimmter Ausnutzung zusammen zuführt und dann den Überschufs über die aus diesen Nahrungsmitteln zu erwartenden Kotmengen als von dem zu untersuchenden Nahrungsmittel herrührend annimmt.

Die l. Eiweifskörper, Peptone und Albumosen, können nicht dazu dienen, dem gesunden Körper seinen Bedarf an Eiweifs zuzuführen; dazu sind sie aufserdem viel zu teuer. Diese Stoffe sind für den Gesunden völlig entbehrlich und sogar nachteilig. (Z. Biolog. **45**. 79—103. Physiol. Inst. München.) PROSKAUER.

S. J. Meltzer u. **Clara Meltzer**, *Über die Einwirkungen der subkutanen Injektion mit dem Extrakt der Nebennieren auf die Blutgefäfse des Kaninchenohres.* Das Nebennierenextrakt wirkt bei subkutaner Injektion deutlich auf die erwähnten Blutgefäfse ein. Bei n. Tieren verursacht eine giftige Dosis Bleichung des Ohres, mittlere Dosis aber eine Ausdehnung der Blutgefäfse. Wird bei Kaninchen der vasomotorische Nerv an einer Seite durchschnitten, so werden nach subkutaner Injektion einer mittleren Dosis von Adrenalin die Blutgefäfse an der operierten Seite verengt und an der nicht operierten erweitert. — Offenbar wirkt Adrenalin schwach oxydierend auf die subkutanen Gewebe ein. (Am. J. of Physiology **9**. 252—61. 1/7.) PROSKAUER.

Fonzes-Diacon und **Carquet**, *Über die Giftigkeit des Nitroprussidnatriums.* Nitroprussidnatrium wirkt auf Kaninchen in Gaben von 0,25 g pro kg Körpergewicht tödlich. Bei der Autopsie findet man im Magen HCN. Nun vermögen aber weder Milchsäure, Benzoesäure, verd. Salz- und Schwefelsäure, noch. verd. oder konz. Alkalien u. Superoxyde das Nitroprussidnatrium unter Entw. von HCN zu zers. Ebenso sind Speichel, Labferment, Pepsin und Acidalbumine ohne Wirkung auf das Nitroprussidnatrium. Dagegen vermag das Milchsäureferment, ebenso die Bierhefe bei der Gärung das Salz unter Entw. von HCN zu spalten. Da aber der Tod erst nach 1—2 Stdn. eintritt, und die Symptome nicht völlig einer Cyanvergiftung entsprechen, so scheint das Nitroprussidnatrium eine spezifische, einem Tetanusgift ähnliche Wirkung auf den Organismus auszuüben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 638—39. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Alexandre Hébert und **Georges Truffaut**, *Chemische Studie über die Kultur der Chrysanthemen.* Die im Anschlufs an frühere Arbeiten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1311; C. **97**. II. 431) mit der Chrysantheme „Madame Gustave Henry" angestellten Verss. hatten folgendes Ergebnis. Für die Kultur der Chrysanthemen sind 3 Stoffe unbedingt nötig, nämlich N, Kali und Phosphorsäure. Die Pflanze verlangt besonders viel Phosphorsäure, die vor allem die B. von Chlorophyll bewirkt. Das Kali ruft ein Anschwellen sämtlicher Organe hervor. Mangel an N verursacht die Entw. rhachitischer und chlorotischer Pflanzen, ein Überschufs an N ruft häufig kryptogamische Erkrankungen hervor. Ein Zusatz von Ergänzungsdünger zu dem für die Kultur von Chrysanthemen in Töpfen bestimmten Kompost ist erst dann unnötig, wenn diese Erde pro kg mindestens 2,5 g N, 1,5 g Phosphorsäure u. 1,25 g Kali enthält. Das Klima übt aufserdem einen merklichen Einfluſs

auf die Vegetation der Chrysanthemen aus. — Während die chemische Zus. gleicher Gewichtsmengen der mit oder ohne Dünger kultivierten Pflanzen kaum einen Unterschied erkennen läfst, erfährt das absolute Gewicht der Pflanzen und deren Gehalt an Mineral- und organischer Substanz durch das Düngen eine beträchtliche Zunahme. — Zum Düngen im Frühjahr wurde ein Gemisch von 25 Teilen Fischguano, 16 Teilen getrocknetem Blut, 24 Teilen Kaliumsulfat und 35 Teilen Doppelsuperphosphat (900 g auf 100 kg Erde), und zum Begiefsen im August eine 2‰ig. Lsg. eines Gemisches von 54 Teilen Kaliumphosphat und 46 Teilen Natriumnitrat verwendet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 619—23. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Henry C. Myers, *Alkaliböden und Zuckerrübenkultur*. Die früheren Ausführungen des Vfs. über den Anbau von Zuckerrüben in Alkaliböden (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 445; **21**. 834; C. **1901**. II. 243; **1902**. II. 535) werden durch die Beschreibung von Beobachtungen ergänzt, die in neuerer Zeit in verschiedenen Farmen des betreffenden Gebietes gemacht worden sind. Sie beziehen sich auf gewisse bei ungeeigneter Bewässerung sich einstellende Schwierigkeiten und deren Beseitigung, sowie auf die Widerstandsfähigkeit der Pflanzungen gegen aufsergewöhnliche Witterungseinflüsse. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 782—85. 15/7. [22/5.*] New-York.) ALEXANDER.

M. Gonnermann, *Zur Kenntnis der Melassefutter*. Die Abhandlung bildet eine Widerlegung der von GERLACH in den Mittlg. d. D. Landwirtschafts-Ges. (**1900**) aufgestellten Behauptungen, die Vf. bereits früher (Milch-Ztg. **29**. 599; C. **1900**. II. 1034) einer Kritik unterzogen hatte. (Milch-Ztg. **32**. 324—26. 23/5. Rostock.) PROSKAUER.

J. C. Brünnich, *Blausäure in Futterpflanzen*. (J. Chem. Soc. London **83**. 788 bis 796. Juli. Brisbane. Department of Agriculture. — C. **1903**. II. 61.) HENLE.

Maximilian Ripper, *Vergleichende Fütterungsversuche mit Palmkernkuchen und mit Sheanufskuchen*. Die seit einiger Zeit als Futtermittel in den Handel gebrachten, von den Samen von Bassia latifolia Roxb. stammenden Sheanufskuchen erwiesen sich nach den vorliegenden Verss. den Palmkernkuchen als Kraftfutter für Milchkühe vollkommen gleichwertig und zeigten auch bei einer täglichen Verfütterung von 1,5 kg auf 500 kg Lebendgewicht keinerlei gesundheitsschädliche Wirkungen. Das verwendete Sheanufskuchenmehl enthielt: 4,2% W., 14,52% Rohprotein, 13,46% eiweifsartige Verbb., 8,14% verdauliches Eiweifs, 7,34% Rohfett, 56,69% N-freie Extraktstoffe, 10,47% Rohfaser und 6,76% Rohasche. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **6**. 620—27. Juli. Wien. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

W. Nernst u. E. H. Riesenfeld, *Über quantitative Gewichtsanalyse mit sehr kleinen Substansmengen*. Zum Wägen benutzten Vff. eine Mikrowage (vgl. Fig. 10), welche im Äufseren einer Torsionswage gleicht. „Ein sehr feiner, 5 cm langer Quarzfaden ist zwischen den Zinken einer mit Stiel 16 cm hohen, vertikal stehenden Messinggabel *B* horizontal gespannt. Darauf liegt der Wagebalken, eine 30 cm lange Glaskapillare *C* von 0,5 mm Dicke, die mit Wasserglas am Quarzfaden befestigt ist. An dem kürzeren, 9 cm langen Arm ist ein Platinhäkchen eingeschmolzen, an dem die Wagschale hängt. Der lange Hebelarm ist rechtwinklig nach unten gebogen und endet in einen sehr feinen Zeiger, der über einer versilberten Glasskala (1 Skalenteil = 0,5 cm), welche in $^1/_2$ mm geteilt ist, spielt. Als Anschlag dient die Messinggabel *d*. Ein Platinreiter ist auf dem linken Arm mit Wasserglas be-

festigt und hält der Wagschale das Gegengewicht". Die Wagschale, Scheibe oder Tiegelchen aus 0,015 mm dicker Platinfolie, wiegt ca. 20 mg. Ein durch Schrauben horizontal richtbarer Glaskasten dient zu ihrem Schutze. Bei der Aichung zeigte sich, dafs die Empfindlichkeit während einer Best. konstant ist, die Lage des Nullpunktes sich bisweilen verschiebt, die Proportionalität zwischen Ausschlag und Belastung um weniger als 0,2 % Abweichung aufweist. Das Auf- und Abhängen bewirkt man am besten mit Glasspiegelchen. Als Beispiel für die erzielbare Genauigkeit wogen die Vff. ein getrocknetes Kriställchen von isländischem Doppelspat im Platintiegelchen ab, glühten im Bunsenbrenner und bestimmten den Gewichtsverlust. Sie fanden 43,66 u. 43,81% CO_2 statt 43,96%. Die Atomgeww. einiger seltener Erden liefsen sich ähnlich ermitteln. Die Oxyde wurden in HCl gel. u. mit H_2SO_4. abgeraucht. 1—2 mg davon wurden in einem Luftbade 10 Minuten bei schwacher Rotglut getrocknet. Dieses bestand aus einem Messingcylinder von 3 cm Höhe u. Durchmesser u. hatte je eine Bohrung für das Thermometer u. die Wagschale. Das Gewicht wurde in gemessenen Zeiträumen ermittelt. Die Umwandlung in die Oxyde geschah über einem Bunsenbrenner in 1—2 Min. Für Yttrium wurde gefunden 88,0 und 87,8 statt 89, für Erbium 161,0 und 163,3 statt 166 und für Ytterbium 174,8 und 172,8 statt 173,11. Für Best. des Glühverlustes ist die Wage besonders geeignet. Jeder einzelne Vers. konnte an Zirkonoxyd in 5 Minuten beendet werden. Der Gedanke, die seltenen Erden durch fraktionierte Dest. ihrer Chloride zu trennen, erwies sich experimentell unausführbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2086—93. 11/7. [19/6.] Göttingen. Inst. für physik. Chemie.)

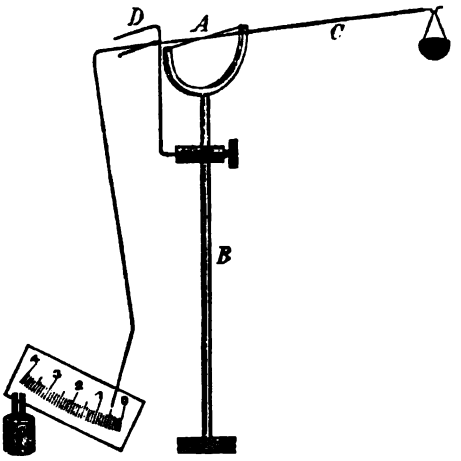


Fig. 10.

MEUSSER.

L. L. de Koninck, *Apparat zur gasometrischen Bestimmung des Metalls im Zinkstaub und zu anderen analogen Bestimmungen.* Der in Fig. 11 abgebildete App., dessen Zweck u. Vorzüge schon früher (DE KONINCK u. GRANDRY, Bull. de l'Assoc. belge des chim. **16**. 284; C. **1902**. II. 1434) angegeben wurden, besteht aus dem in Fig. 12 in gröfserem Mafsstab wiedergegebenen Teil *A*, in welchem die Rk. sich abspielt, der nach oben hin ausgebauchten Gasbürette *B*, dem zur Herst. des Gleichgewichts dienenden Gefäfs *C* und dem nach beiten Seiten hin konisch abgeschliffenen, durch kleine Messingfedern festgehaltenen Spiralgefäfs *D*, welches erstens dem Gesamtapp. eine gewisse Elastizität verleiht und zweitens als Kühler für das entwickelte Gas zu verwenden ist. *B* und *C* sind durch einen Kautschukschlauch von ca. 60 cm Länge miteinander verbunden; der ausgebauchte Teil der Bürette *B* faſst 125, der graduierte Teil 75 ccm. — Zur Ausführung der Best. wird die zu analysierende Substanz mit W. und dem etwa sonst noch erforderlichen Reagens in den Kolben *a* (Fig. 12) eingeführt; man setzt dann das Stück *b—f* auf, schliefst den Hahn *d*, gieſst, nachdem man die beiden Hähne der Bürette *B* geöffnet, durch den Trichter *c* das zur Analyse zu verwendende Reagens (H_2SO_4, HCl etc.) in *b* ein und schliefst den Hahn *e*. Man füllt jetzt mit Hilfe des Ge-

fäfses *C* die Bürette *B* bis zu ihrem Nullpunkt, der in der Mitte der über der Ausbauchung befindlichen Kapillare angebracht ist, mit W., schliefst die Verbb. mit der atmosphärischen Luft, läfst durch Öffnen des Hahnes *d* das in *b* befindliche Reagens in den Kolben *a* einfliefsen, wobei das aus *a* von der Fl. verdrängte Gas durch *f* hindurch wieder den vorher von der Fl. in *b* innegehabten Platz einnimmt, stellt nach beendigter Rk. den vorher zweckmäfsig herabgesetzten atmosphärischen Druck wieder her und liest das Volumen des entwickelten Gases ab. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17**. 112—17. März. Lüttich. Univ.-Lab. f. anal. Chemie.) HENLE.

A. Kleine, *Apparat zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl.* Vf. hat seinen App. (Chem.-Ztg. **26**. 704; C. **1902**. II. 714) in der in Fig. 13 ersichtlichen Art abgeändert, so dafs er zur Schwefelbest. in Eisen und Stahl verwendbar ist.

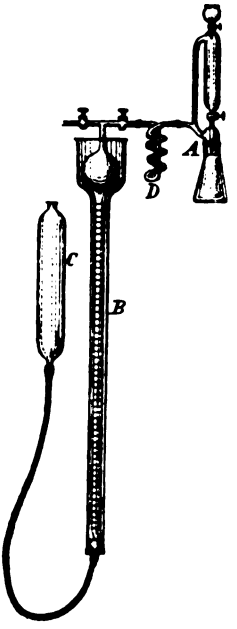


Fig. 11.

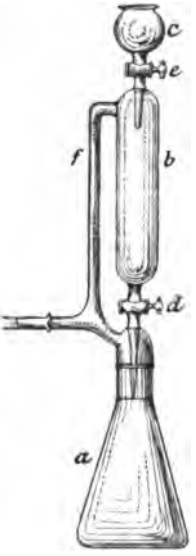


Fig. 12.

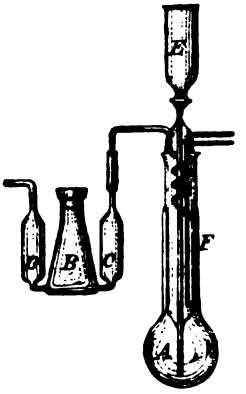


Fig. 13.

Dadurch, dafs bei diesem App. die Schliffe gekühlt werden, ist die Gefahr eines Zerspringens des App. beseitigt. Die entwickelten Gase entweichen gut gekühlt durch *F* und werden in dem Absorptionskolben *B*, der ein Zurücksteigen der Fl. unmöglich macht, absorbiert. Man bringt in *B* etwa 50 ccm ammoniakal. Kadmiumlsg. (20 g $CdSO_4$ + 400 ccm W. + 600 ccm NH_3, D. 0,96), bläst in *C* hinein, so dafs die Lsg. in *D* 30—35 mm hochsteigt, verbindet mit dem Lösungskolben, in dem sich 10 g Stahl oder 5 g Roheisen befinden, gibt durch den Scheidetrichter *E* 100 ccm W. und 70 ccm konz. HCl zu, erhitzt mit kleiner Flamme, filtriert nach vollendeter Lsg. das CdS ohne Auswaschen ab, zerrührt Filter mit Nd. in einem Becherglase und titriert nach Zugabe von Stärkelsg. und verd. HCl (850 ccm W. + 300 ccm konz. HCl) mit Jodlsg. (7,928 g Jod + 25 g KJ im Liter, 1 ccm = 1 mg Schwefel). Der App. ist durch STRÖHLEIN & Co.-Düsseldorf zu beziehen. (Stahl u. Eisen **23**. 780—81. 1/7. Mühlheim a. d. Ruhr.) WOY.

O. Brunck, *Die fraktionierte Verbrennung von Gasen mittels Palladiumasbest.* CHARITSCHKOW hat (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 461; C. **1902**. II. 609) die CL. WINKLERsche Methode zur Trennung von H und CH_4 durch fraktionierte Verbrennung über Palladiumasbest für unbrauchbar erklärt. Er weicht aber in den Versuchsbedingungen in einem sehr wesentlichen Punkte von der WINKLERschen Vorschrift ab, indem er reinen Sauerstoff statt Luft zur Verbrennung benutzt. Führt man die Verbrennung aber in der von ihrem Urheber angegebenen Weise aus, so erhält man sehr gute und zuverlässige Resultate. Zu beachten sind insbesondere folgende Punkte: Man verwende zur Unters. nicht mehr als 25 ccm des brennbaren Gasgemisches. Der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff mufs in Form von Luft zugesetzt werden. Nur in dem seltenen Falle, dafs die brennbaren Gase sehr stark durch Stickstoff verd. sind, ist die Anwendung reinen Sauerstoffs zulässig. Der Palladiumasbest darf durch das unter der Kapillare befindliche Flämmchen nur ganz schwach erhitzt werden. Die Überführung des Gasgemisches hat so langsam zu erfolgen, dafs der Asbestfaden nur an dem der Eintrittsstelle des Gases zugewendeten Ende in schwaches Glühen gerät. Vf. protestiert dagegen, dafs bewährte Methoden auf Grund weniger Verss. unter Aufserachtlassung aller vorgeschriebenen Bedingungen hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit verdächtigt werden. (Z. f. angew. Ch. **16**. 695—97. 21/7. Freiberg i. S. Chem. Lab. der Kgl. Bergakademie.) WOY.

Launcelot W. Andrews, *Eine neue volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit.* In neutraler Lsg. wirkt Chlorwasser auf KJ nach folgender Gleichung: $KJ + 3Cl_2 + 3H_2O = KCl + HJO_3 + 5HCl$, in stark salzsaurer wie $KJ + Cl_2 = KCl + JCl$. Das Ende der Rk. wird in beiden Fällen durch Entfärbung der nicht mischbaren Fl. gekennzeichnet. Ersetzt man im zweiten Falle das Cl-W. durch HJO_3, so verläuft die Umsetzung nach dem Schema:

$$2KJ + KJO_3 + 6HCl = 3KCl + 3JCl + 3H_2O.$$

Das Ausschüttlungsmittel wird farblos, die darüberstehende Lsg. durch JCl hellgelb gefärbt. Der Vf. empfiehlt, an Stelle von Cl-W. nach der letzten Formulierung mit KJO_3 zu arbeiten, u. weist an Beistt. von Jodiden, freiem J, Chromaten, Chloraten, Antimon, Arsen und Eisen (bei letzteren mit Einschränkung) nach, dafs die Methode gute Resultate liefert. Die praktische Vorschrift lautet: Die Lsg., z. B. des Jodids, ist mit so viel konz. HCl anzusäuern, dafs am Ende der Titration wenigstens 15% HCl vorhanden sind. Nach Zusatz von 5 ccm Chlf. wird in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche mit $^1/_{10}$- oder $^1/_5$-n. Jodatlsg. titriert, bis Chlf. entfärbt ist. (Z. anorg. Ch. **36**. 76—83. 23/7. [5/5.] Chem. Lab. of the Univ. of Iowa.) MEUSSER.

A. Thiel, *Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink.* Die bekannten Fehler, welche bei der Fällung von Schwefelsäure auftreten, wenn gleichzeitig Zinkionen in der Lsg. vorhanden sind, hat Vf. auf wahrscheinliche B. von Komplexen zwischen Sulfat- u. Zinkion zurückgeführt und teilt folgendes Verf. mit, durch das richtige Werte erhalten werden: Zu der Schwefelsäure- und Zinkhaltenden Lsg. wird Ammoniak tropfenweise hinzugefügt, bis alles Zn gefällt und Phenolphtalein gerade rot gefärbt wird. Darauf nimmt man mit h. Chlorbariumlsg. die Fällung der SO_4'' vor und setzt sofort HCl zu, bis Methylorange rot wird. Dann wird filtriert und gewogen. (Z. anorg. Ch. **36**. 84—87. 23/7. [4/5.] Clausthal. Chem. Inst. d. Bergakademie.) MEUSSER.

L. L. de Koninck, *Zur Gewinnung reinen Jods; Einwirkung des trockenen Kaliumdichromats auf Alkalibromide u. -chloride.* Bei Veröffentlichung seiner Arbeit

über die Gewinnung reinen Jods (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17**. 15; C. **1903**. I. 1435) hatte Vf. angenommen, daſs im Gegensatz zu den Jodiden Alkalibromide durch Schmelzen mit $K_2Cr_2O_7$ überhaupt nicht angegriffen würden. Wie besondere Verss. ergeben haben, ist diese Voraussetzung insofern unzutreffend, als reines *Bromkalium* beim Schmelzen mit $K_2Cr_2O_7$ groſsenteils unter B. von freiem Br zers. wird; die Rk. geht im O-Strom rascher vor sich als im CO_2-Strom, strebt einem Gleichgewichtszustand zu, nach dessen Erreichung die Zers. des Bromids nur noch unerheblich ist, und verläuft zweifellos im wesentlichen analog der Zers. des KJ nach der Gleichung: $6KBr + 5K_2Cr_2O_7 = 8K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 6Br$. Vermischt man das $K_2Cr_2O_7$ mit der Hälfte seines Gewichtes K_2CrO_4, so wird die Zers. des KBr verhindert; hierauf beruht es, daſs ein Gemisch von KJ mit nur wenig KBr beim Schmelzen mit $K_2Cr_2O_7$ nur J, aber kein Br entwickelt; das bei der Rk. gebildete K_2CrO_4 genügt, um eine Zers. des KBr unmöglich zu machen. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17**. 157—65. April. Lüttich. Univ.-Lab. f. anal. Chemie.)

HENLE.

G. H. A. Clowes, *Über die quantitative Bestimmung von Phosphaten im Mageninhalt.* Vf. legt dar, daſs die übliche Methode zur annähernden Best. der von den sauren Phosphaten bei der Titration des Mageninhalts verursachten Wirkung durchaus ungenau ist. Die folgende, vom Vf. vorgeschlagene Methode beruht auf der Beobachtung, daſs die B. von NaH_2PO_4 durch den Farbenumschlag des Alizarins, die von Na_2HPO_4 durch den Farbenumschlag des Phenolphtaleïns sichtbar gemacht wird, während der Übergang in Na_3PO_4 erzielt wird, wenn die Lsg. mit einem Überschuſs von $^1/_{10}$-n. NaOH und $BaCl_2$-Lsg. gekocht und der NaOH-Überschuſs in Ggw. von Phenolphtaleïn zurücktitriert wird. — Möglichst viel des Magensaftes, in keinem Fall weniger als 20 ccm, dampft man zur Trockne, verascht den Rückstand, zieht die Asche mit etwas verd. H_2SO_4 aus u. füllt die Lsg. auf 25 ccm auf. 10 ccm der Lsg. neutralisiert man in Ggw. von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-, ev. $^1/_{50}$-n. Alkali u. titriert mittels $^1/_{10}$-, bezw. $^1/_{50}$-n. H_2SO_4 in Ggw. von Alizarin bis zum Farbenumschlag des letzteren zurück. Nunmehr titriert man weitere 10 ccm der Lsg. in Ggw. von Phenolphtaleïn, setzt dann 2—3 ccm Natronlauge zu, kocht und titriert mit H_2SO_4 zurück. Beträgt die Differenz zwischen S. u. Alkali mehr als 0,1 ccm, so wiederholt man das Kochen mit Natronlauge, bis ein Alkaliverbrauch nicht mehr eintritt. Man setzt jetzt 5 ccm $^1/_{10}$-n. Natronlauge u. 5 ccm neutraler $BaCl_2$-Lsg. zu, kocht das Gemisch 1 Minute lang, kühlt etwa 1 Minute ab u. titriert mittels $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 zurück. Wenn Phosphate vorhanden sind, wird ein Teil der Natronlauge für den Übergang von Na_2HPO_4 in Na_3PO_4 verbraucht. Diese Menge Natronlauge sollte mit der bei der Titration in Ggw. von Alizarin verbrauchten übereinstimmen, tatsächlich ist aber die erstere Menge gewöhnlich etwas zu hoch und der Alizarin-Phenolphtaleïnpunkt genauer.

Eine ziemlich genaue Best. der Phosphate kann auch mit Umgehung der Veraschung in folgender Weise erreicht werden. Nach der Titration des Mageninhalts in Ggw. von Phenolphtaleïn setzt man 3—4 ccm Alkali zu, kocht das Gemisch, neutralisiert es mit H_2SO_4, setzt wiederum je 5 ccm $^1/_{10}$-n. Natronlauge u. $BaCl_2$-Lsg. zu, kocht und neutralisiert von neuem. Die im letzteren Fall verbrauchten ccm Natronlauge entsprechen dem Übergang von Na_2HPO_4 in Na_3PO_4. (Amer. Journ. Pharm. **75**. 325—30. Juli. Univ. von Buffalo. GRATWICKS Unters.-Lab.)

DÜSTERBEHN.

Armand Gautier, *Genauigkeitsgrad des Nachweises von Spuren von Arsen in den organischen Substanzen.* Kürzlich hatte TODESCHINI und nach ihm TARUGI (Gaz. chim. ital. **32**. II. 380; C. **1903**. I. 668) behauptet, daſs nach dem von GAUTIER ausgearbeiteten Verf. zum Nachweis von As nur etwa $^1/_3$ des vorhandenen As gefunden würde. Vf. widerlegt diese Behauptung unter Anführung älterer u.

neuerer Analysenresultate und beweist von neuem, dafs nach seiner Methode die gesamte As-Menge, und zwar noch 0,002 mg im Gemisch mit 100 g Muskelfleisch wiedergefunden wird. — In Bezug auf die Zerstörung der organischen Substanz gibt Vf. folgende genaue Anweisung: 100 g der zu untersuchenden Substanz übergiefst man in einer Porzellanschale mit einem Gemisch aus 4 g H_2SO_4 u. 40 g HNO_3 (D. 1,42) und erhitzt sehr gelinde. Die M. verflüssigt sich, bläht sich auf u. stöfst nitrose Dämpfe aus; man erhitzt, von Zeit zu Zeit die Flamme entfernend, bis die dicke M. schokoladenbraun geworden ist. Man setzt jetzt 30 g HNO_3 allmählich in Mengen von 3—4 g zu, wobei man vor jedem neuen Zusatz die M. sich immer dunkler färben läfst und nach dem letzten Zusatz die Farbe bis zum tiefen Schwarz mit beginnender Verkohlung steigert. Man setzt nunmehr weitere 12 g HNO_3 auf dreimal zu und verstärkt jedesmal die Verkohlung. Wenn sich kaum noch Dämpfe entw. und die porös gewordene Kohle sich von den Wandungen abzulösen beginnt, hört man mit dem Erhitzen auf, reibt die Kohle in der Schale zu Pulver und erschöpft sie methodisch mit 250—300 ccm sd. W. Das hellmadeirafarbene Filtrat, welches das gesamte As enthält, versetzt man mit einigen Tropfen SO_2 u. behandelt es 3 Stdn. lang, anfangs bei 100°, später in der Kälte, mit H_2S. Die weitere Behandlung des As-Nd. ist bekannt. — 100 g Muskelfleisch hinterlassen bei dieser Behandlung 2,5—3 g, 60 g Ei 7—8 g Kohle. — Bei sehr fettreichen Substanzen mufs die HNO_3-Behandlung verlängert werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 639—43. 5/7.) DÜSTERBEHN.

A. Leclère, *Vereinfachung der Analyse der Silikate durch die Verwendung von Ameisensäure.* Nach der Schmelze behandelt man die M. mit der passenden Menge sd. W., der man sogleich so viel Ameisensäure zusetzt, dafs die Fl. schliefslich etwa 5% freie S. enthält, und erhitzt das Ganze 2 Tage lang auf 100°. Kieselsäure u. selbst Titansäure werden vollständig gefällt, ohne in den gelatinösen Zustand überzugehen. Man filtriert den Nd. ab, neutralisiert das Filtrat mit NH_3 und erhitzt von neuem auf 100°, wodurch Fe und Al als Formiate gefällt werden. — Wendet man die Ameisensäure zusammen mit dem Bleioxydverf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 893; C. **98**. II. 221) an, so hat man eine Methode in der Hand, die es ermöglicht, alle Bestandteile eines Silikats mit gröfster Leichtigkeit u. Genauigkeit zu bestimmen. — Wie das Fe wird auch das Al als Formiat quantitativ gefällt. (C. r. d. l'Acad. **137**. 50—51. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

H. E. Walters und **O. J. Affelder**, *Analyse von Bronzen und Lagermetallen.* Bronzen: 1 g der Probe (0,5 bei mehr als 15% Pb-Gehalt) wird in 10 ccm warmer HNO_3 (D. 1,42) gelöst. Die Lsg. wird mit 40 ccm h. W. versetzt und 5 Minuten lang gekocht. Der Nd. wird mit 2%iger HNO_3 gewaschen, verascht und als SnO_2 gewogen. — Das Filtrat wird mit 25 ccm konz. HNO_3 zum Sieden erhitzt, ca. 5 g Ammoniumpersulfat zugesetzt und 5—10 Minuten lang gekocht. Dann wird mit H_2SO_4 angesäuert, filtriert und das auf dem Filter verbleibende PbO_2 mit h. W. gewaschen. Nd. und Filter werden in das zur Fällung benutzte Becherglas zurückgebracht, durch Verrühren mit W. das Papier verteilt, mit k. W. auf 600—700 ccm verd. und ca. 3 g KJ und etwas Stärkelsg. zugesetzt. Nach vollständiger Lsg. des Jodids werden 10 ccm HCl (1 : 1) zugesetzt u. unter gutem Rühren mit $^1/_{20}$-n. Thiosulfatlsg. titriert, bis die schmutzig dunkelgelbe Färbung der Lsg. hellcitronengelb geworden ist, oder im Überschufs zugesetztes Thiosulfat wird mit $^1/_{20}$-n. Jodlsg. bis zum Erscheinen der schmutzig dunkelgelben Färbung zurücktitriert. Die verbrauchten ccm Thiosulfat, mit 0,5175 multipliziert, geben den Prozentgehalt an Pb an. — Das Filtrat vom PbO_2 wird auf 500 ccm verd., zum Sieden erhitzt, mit 50 ccm 20%iger Thiosulfatlsg. 5 Minuten lang gekocht, CuS abfiltriert, mit h. W.

gewaschen, verascht und als CuO gewogen. [Cu kann auch nach folgender Modifikation der Lowschen Methode (Eng. and Min. J. 1895) bestimmt werden: 0,5 g der Probe werden in 10 ccm HNO_3 (D. 1,42) gelöst, die Lsg. mit k. W. verd., mit Na_2CO_3 alkal. gemacht, mit Essigsäure wieder angesäuert, ca. 3 g KJ und etwas Stärkelsg. zugesetzt und mit gegen reines Cu eingestellter Thiosulfatlsg. titriert.] — Das Filtrat vom CuS wird mit HNO_3 und $KClO_3$ oxydiert, auf ca. 300 ccm eingedampft und Fe und Al mittels der basischen Acetate in bekannter Weise abgeschieden und bestimmt. Das Filtrat vom Fe und Al wird mit NH_3 stark alkal. gemacht, zum Sieden erhitzt, nach Zusatz von Ammoniumpersulfat 5 Minuten lang gekocht, der abfiltrierte Nd. mit h. W. gewaschen, verascht und als Mn_3O_4 gewogen. — Das Filtrat vom Mn wird mit überschüssigem Ammoniumphosphat versetzt, zum Sieden erhitzt, durch HCl das NH_3 fast vollkommen neutralisiert, 5 Minuten lang gekocht, der Nd. abfiltriert, mit h. W. ausgewaschen u. das Zink als $ZnNH_4PO_4$ oder $Zn_2P_2O_7$ gewogen. — Ist Nickel zugegen, so wird es aus dem Filtrat vom Zn als Sulfid gefällt und als NiO gewogen. — Enthält die Probe nur kleine Mengen Mn, so werden diese besonders folgendermafsen bestimmt: 0,2 g werden in 10 ccm HNO_3 (D. 1,20) gelöst und durch Erwärmen die nitrosen Dämpfe vollständig entfernt. Dann werden 15 ccm $AgNO_3$-Lsg. (1,33 g in 1 Liter W.) und ca. 0,5 g Ammoniumpersulfat zugesetzt und durch Erwärmen vollkommen oxydiert. Die Lsg. wird in einem Becherglase auf 100 ccm verd. und bis zum Verschwinden der Rosafärbung mit eingestellter Natriumarsenit- oder H_2O_2-Lsg. titriert. — Bestimmung des P-Gehaltes: 1 g der Probe wird in 5 ccm rauchender HNO_3 gelöst, die Hauptmenge der überschüssigen S. abgedampft und nach Zusatz von 10 ccm HCl zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in HCl und W. gelöst, zum Sieden erhitzt und durch metallisches Zn Pb, Sn und Cu gefällt. Das Filtrat wird mit etwas P-freier Fe-Lsg. u. 10 ccm HNO_3 (D. 1,42) einige Minuten gekocht und mittels NH_3 gefällt. Der Nd. wird in h. HNO_3 (D. 1,20) gelöst und P mittels Molybdatlsg. gefällt. Der gelbe Nd. wird gewogen oder titriert.

Lagermetalle. Enthält die Probe viel Sn und wenig Pb, so wird wie bei den Bronzen, bei Ggw. von viel Pb und von Sb wird folgendermafsen verfahren: 0,5 g der Probe und 0,25 g reines Sn werden in einem Becherglase mit 20 ccm HNO_3 (D. 1,33) gekocht, 40 ccm h. W. zugefügt, wieder einige Minuten lang gekocht, abfiltriert, der Rückstand mit 2%iger HNO_3 gewaschen, verascht und als $SnO_2 + Sb_2O_4$ gewogen. Das Filtrat wird mit KOH stark alkal. gemacht, Pb mit ca. 10 g Ammoniumpersulfat oxydiert und weiter wie bei den Bronzen verfahren. — Die Bestimmung des Antimons geschieht in einem besonderen Teil der Probe nach der von ANDREWS (Journ. Americ. Chem. Soc. **17**. 872; C. **96**. I. 69) angegebenen Methode. — Arsen wird ebenfalls besonders nach einer der bekannten Destillationsmethoden bestimmt. — Ist Wismut zugegen, so wird es mit dem CuS gefällt und durch Ausfällen der Lsg. der Sulfide mit NH_3 bestimmt. — Bei Ggw. von Mn mufs Pb nach der Sulfatmethode bestimmt werden.

Die Bestimmung von Schwefel in Bronzen wird in der Weise ausgeführt, dafs ca. 10 g der Probe in dem für C-Beatst. gebräuchlichen K-Cu-Chlorid gelöst werden. Das zurückbleibende CuS wird abfiltriert und S entweder aus dem Gewicht des beim Glühen erhaltenen CuO berechnet, oder der S des CuS wird in bekannter Weise in $BaSO_4$ übergeführt u. gewogen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 632—36. Juni. [19/3.*] Pittsburg. Pa. Lab. United Engineering and Foundry Company.)

ALEXANDER.

Franz M. Litterscheid, *Über eine gewichts- und mafsanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilbers.* Fügt man zu einer mit $K_2Cr_2O_7$ im Überschufs versetzten $HgCl_2$-Lsg. in der Kälte NH_3 bis zur deutlich alkal. Rk. hinzu, so fällt das be-

reits von HIRZEL u. von HENSGEN beschriebene, citronengelbe *Dimerkuriammoniumchromat*, $(NHg_2)_2CrO_4 \cdot 2H_2O$, aus:

$$K_2Cr_2O_7 + 8HgCl_2 + 18NH_4OH = 2KCl + 14NH_4Cl + 2(NHg_2)_2CrO_4 \cdot 2H_2O + 15H_2O.$$

Dieselbe Verb. entsteht ebenfalls, wenn man zu einer $HgCl_2$-Lsg. in der Kälte zuerst NH_3 im Überschufs und dann Chromat oder Dichromat hinzufügt:

$$4HgCl_2 + 8NH_4OH = 4NHgH_2Cl + 4NH_4Cl + 16H_2O,$$
$$4NHgH_2Cl + (NH_4)_2CrO_4 + 2H_2O = (NHg_2)_2CrO_4 \cdot 2H_2O + 4NH_4Cl.$$

Dieses komplexe Dimerkuriammoniumchromat zeigt Lösungsmitteln gegenüber ein verschiedenes Verhalten, je nachdem ob es mit denselben in feuchtem oder trockenem Zustande zusammengebracht wird. In W. ist die Verb. in beiden Fällen so gut wie unl. In 10%ig. HCl ist sie in feuchtem Zustande ll., in trockenem Zustande swl. Die trockene Verb. ist in w., 25%ig. HCl ll., aber unl. in sd. konz. H_2SO_4 u. HNO_3 unter allmählicher Zers. Die feuchte Verb. wird durch H_2SO_4 u. HNO_3 bedeutend leichter angegriffen. Beide Formen sind, wenn sie frei von Ammoniumsalzen sind, in k. 10%ig. NH_3 unl., in Ggw. reichlicher Mengen von Ammoniumsalzen tritt dagegen bei der feuchten Verb. bereits in der Kälte, bei der trockenen bei längerem Digerieren Lsg. ein. Daher werden Lsgg. von Quecksilberoxydsalzen in Ggw. reichlicher Mengen von Ammoniumsalzen durch ammoniakal. Chromatlsg. nicht oder nur teilweise gefällt. NH_4Cl u. NaCl enthaltende Hg-Lsgg. (z. B. Lsgg. von Sublimatpastillen) werden gelegentlich überhaupt nicht in das citronengelbe Salz verwandelt, sondern öfters nur weifs gefällt; durch gelindes Erwärmen wird — zwar nicht immer — der weifse Nd. in den gewünschten gelben verwandelt.

Das Dimerkuriammoniumchromat gibt bei mehrstündigem Trocknen bei 100° kein W. ab. — Es eignet sich zur gravimetrischen und titrimetrischen Best. der Merkurisalze. 20—40 ccm einer 2,5%ig. $HgCl_2$-Lsg. versetzt man mit einem beliebigen Überschufs von Dichromatlsg., und darauf unter kräftigem Umrühren mit einem deutlichen Überschufs von NH_3, läfst 6 Stdn. stehen, filtriert den Nd. auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn vorsichtig mit einige Tropfen NH_3 enthaltendem W. aus u. trocknet ihn bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Eine Überführung des Nd. durch Glühen in Cr_2O_3 ist wegen leicht eintretender explosionsartiger Zers. u. wegen des ungünstigen Verhältnisses von $1Cr_2O_3 : 8Hg$ mit grofsen Fehlerquellen behaftet. Das titrimetrische Verf. beruht darauf, dafs der Überschufs an $K_2Cr_2O_7$-Lsg. (4,9 : 1000) nach 6stündigem Stehen der Fällung abfiltriert, mit KJ umgesetzt und das frei gemachte Jod titriert wird. (Arch. der Pharm. **241**. 306 bis 313. 11/7.) DÜSTERBEHN.

Arth und **Nicolas**, *Über die elektrolytische Bestimmung kleiner Mengen von Silber in Gegenwart von viel Blei*. Wie Vff. gefunden haben, wird Ag in Ggw. von viel Pb in saurer salpetersaurer Lsg. quantitativ in dichter Form gefällt, ohne dafs gleichzeitig eine Abscheidung von Pb eintritt, wenn die Badspannung 1,1 Volt nicht überschreitet. Als Kathode diente der WINCKLERsche Platinnetzcylinder, als Anode ein langer, spiralförmig gewundener Platindraht oder ein mehrfach durchbrochener Platinblechcylinder. Die Lsg. der Nitrate erhielt einen nicht zu geringen Zusatz von HNO_3 (etwa 1% des Gesamtvolumens), und einen solchen von 6 ccm 95%ig. A. Bei einem zu geringen HNO_3-Gehalt fällt etwas Pb mit aus. Temperatur 55—60°, Zeit: etwa 7 Stdn. Bei grofsem Flüssigkeitsvolumen ist die Elektrolyse zu verlängern und unter Rühren auszuführen. Das Verhältnis von Ag zu Pb in den von den Vff. mitgeteilten Verss. schwankte zwischen 1 : 231 bis 1 : 18518, die Menge Ag von 0,0108—0,0054 g, das Gesamtvolumen von 130—500 ccm. Beigemengtes Cu und Bi fällt unter den obigen Versuchsbedingungen nicht mit aus. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 633—36. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Lyman F. Kebler, *Alkaloidfarbenreaktionen, s. B. diejenigen des Strychnins.* Vf. führt aus, daſs selbst beim Strychnin die Farbenrkk. nicht derart verläſslich sind, daſs auf Grund derselben mit Sicherheit auf die Ggw. des Alkaloids geschlossen werden könnte. (Amer. Journ. Pharm. **75**. 331—38. Juli.) DÜSTERBEHN.

J. H. Coste u. **E. T. Shelbourn**, *Die Salpetersäureprobe für Baumwollsamenöl.* Baumwollsamenöl nimmt beim Schütteln mit dem gleichen Volumen HNO_3 (D. 1,37) kaffeebraune Färbung an (LEWKOWITSCH, „Öle, Fette und Wachsarten", 1. Ausgabe, S. 310). Die Annahme der Vff., daſs diese Probe für den Nachweis von Baumwollsamenöl im Rinderfuſsöl sich verwenden lasse, erwies sich bei der Prüfung von zweifellos reinen Rinderfuſsölen als unzutreffend. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 778—80. 15/7. [25/5.*] London.) ALEXANDER.

H. Witte, *Über das kolorimetrische Verfahren der Stärkebestimmung von Dennstedt und Voigtländer.* DENNSTEDT und VOIGTLÄNDER haben (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 173; C. **95**. II. 322) auf der Blaufärbung von Stärke durch Jod ein kolorimetrisches Verf. zur Stärkebest. ausgearbeitet. Vf. hat die Methode mit derjenigen von BAUMERT u. BODE (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1074; C. **1900**. II. 1134) verglichen. Die Lsg. der Stärke erfolgt durch einstündiges Erhitzen bei 3—3½ Atmosphären in Porzellanbechern. Anscheinend pektin- und gummiähnliche Stoffe, welche das Eintreten eines reinen Blaues stören, wurden durch Behandlung mit 2%iger h. alkoh. KOH, Filtrieren durch Asbestfilter, Nachwaschen mit h. A. und nach Wasserzusatz durch genaues Neutralisieren mit 1%iger Milchsäure, Phenolphtaleïn als Indikator beseitigt. Die DENNSTEDTsche Methode ergab bei dem untersuchten Weizenmehl rund 4,5% weniger Stärke, als die BAUMERTsche. Wodurch dieser anscheinend konstante Unterschied bedingt ist, und welche Methode die der Wahrheit am nächsten kommenden Werte liefert, ist noch aufzuklären. Jedoch sind die Farbentöne der ersten Methode doch nicht stets genau der hydratisierten Stärkemengen proportional, wie die Autoren der Methode annehmen, und die Farbenrk. der blauen Jodstärke ist nicht genau in den geringsten Differenzen zu unterscheiden. In Fällen, wo Reinstärke zur Unters. vorliegt, dürfte sie jedoch für technische Beurteilung brauchbare Ergebnisse liefern. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 625—30. 15/7. Halle. Versuchslab. d. Landw. Inst. d. Univ.) WOY.

B. Sjollema, *Zur Untersuchung und Beurteilung des Leinöles.* Vf. hat schon einige Male Leinkuchen vorgefunden, bei denen fettarme Leinkuchen mit fremdem Öl und wenig W. gemischt und durch Pressen der erwärmten Mischung Leinkuchen mit etwa 12% Fett hergestellt waren. Zunächst bietet sich als Mittel, einen Zusatz von fremden Fetten zu erkennen, die Eigenschaft des Leinöles dar, bei Abkühlung unter 0° gänzlich fl. zu bleiben. Enthält das Leinöl aber freie Fettsäuren, so versagt diese Prüfung, da alsdann schon oberhalb 0° Kristallisierung zu beobachten ist. Vf. hält die Best. der Refraktometerzahl für den besten Weg, die Unverfälschtheit eines Leinöles zu prüfen. Jedoch bewirken je 10% freie Fettsäure (als Ölsäure berechnet) eine Depression des Brechungsindex um etwa 1,5° Skalenteile. Ferner ist für jeden von 15° abweichenden Grad eine Korrektion von 0,6 Skalenteilen anzubringen. Ferner wird die Refraktometerzahl des Leinöles durch Oxydation erheblich erhöht, so daſs das durch Extraktion gewonnene und 2 Stunden bei 100° getrocknete Öl nicht mehr verwendbar ist. Schlieſslich können Mischungen von Mineralöl und Harzöl mit Pflanzen- oder Tierfetten hergestellt werden, welche den Brechungsindex von reinem Leinöl haben, so daſs stets eine Prüfung auf Unverseifbares zu erfolgen hat. Es genügt, zu sehen, ob das mit alkoh. KOH verseifte Öl sich klar in W. löst.

Bei Best. der Jodzahl nach HÜBL muſs man bei Anwendung einer älteren Lsg.

längere Zeit als 6 Stunden einwirken lassen oder einen Überschuſs von mehr als 50% Jod anwenden oder beides machen, damit die Jodzahlen mit denjenigen übereinstimmen, welche man mit einer nur einige Tage alten Jodlsg. erhält. Die Unterschiede betragen sonst bis 6 Einheiten. Der durch Titerrückgang verursachte Fehler ist kleiner als eine Einheit, sobald die Jodlsg. älter als 3 Tage ist. Bei der Arbeitsweise nach WIJS scheint die Jodzahl von der Reinheit der verwendeten Chemikalien abhängig zu sein. Bei sonst völlig gleicher Arbeitsweise wurden von demselben Leinöl, aber mit Chlorjod-Eg.-Lagg. verschiedener Herkunft, wenn auch gleichen Titers, Differenzen bei 11 Einheiten gehalten. Selbst mit Lagg., welche unter Verwendung desselben Jods und desselben Eg., aber einmal mit Chlorgas, das andere Mal mit Jodtrichlorid hergestellt worden waren, wurden Unterschiede in 2 Einheiten, aber stets in derselben Richtung liegend gefunden. Zwischen den Jodzahlen nach HÜBL und nach WIJS wurden Unterschiede bis 22 Einheiten gefunden. Die letzteren waren stets höher, durchschnittlich um 13 Einheiten. Die Jodzahlen von Leinölen, welche aus der gereinigten Saat verschiedener Länder in der Versuchsstation selbst hergestellt worden waren, gaben Unterschiede bis 20 Einheiten, nach HÜBL 165—185, nach WIJS 178—200, während die Refraktometerzahlen nur von 87,0—91,5 schwankten. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 631—37. 15/7. Groningen [Holland]. Reichs-Landw. Versuchsstation.) WOY.

A. K. Dambergis, *Der griechische Resinatwein.* Der griechische Resinatwein wird durch Beifügung von 4—6% Harz der Seekiefer, Pinus Halepensis, mit oder ohne Gips zum Traubenmost gewonnen. Die im Wein aufgelöste Harzmenge ist nur gering, 0,005—0,015%, der Wein hat aber ein sehr angenehmes, eigenartiges Aroma. Das Harz zeigte 78,57% Kolophonium, 17,04% Terpentinöl, 14,04% Verlust bei 100°, 0,14% Asche, 149 Säurezahl, 6 Esterzahl, 155 Verseifungszahl (heiſs). Das aus ihm erhaltene Terpentinöl hatte D^{15}. 0,8672, +73,4° WILD-Polarisation im 200 mm-Rohr, Kp. 155—157°, Jodzahl 357. Säure-Ester-Verseifungszahl = 0. Weiſser und roter Resinatwein ohne Gips, gute Weine der Firma A. KAMPA hatten D^{15}. 0,9935—0,9956, A. Gew.-% 10,69—10,77, Extrakt 2,40—2,77, Zucker 0,133 bis 0,210. Glycerin 1,143—0,981, Harz 0,005—0,004, Farb- und Gerbstoff 0,007—0,056, Asche 0,174—0,238, SO_3 0,011—0,012, P_2O_5 0,014—0,015, Gesamtsäure 0,535—0,538, flüchtige S. 0,036—0,031, Polarisation +0,08° WILD im 200 mm-Rohr. (Österr. Chem. Ztg. **6**. 316. Athen. Pharmaz. Lab. d. Univ.) WOY.

W. Camerer, *Analysen vom menschlichen Urin.* Mit Beiträgen von **Pfaundler** und **Söldner**. Vf. teilt nochmals zusammenfassend die Ergebnisse der Analysen von Harnstofflsgg. mit Zusatz von Phosphorwolframsäure-Salzsäure mit (Z. Biolog. **43**. 73; C. **1902**. I. 1117). Die N-Best. nach HÜFNER scheint namentlich durch die Beimischung von zu viel Phosphorwolframsäure zur Harnstofflsg. gestört zu werden, weshalb Vf. den Harn vor dem Ausfällen damit so zu verdünnen pflegt, daſs auf 50 ccm Urin nicht mehr als 50 ccm von Phosphorwolframsäure-HCl erforderlich sind. — Die Methode, welche Vf. früher (l. c.) mitgeteilt hatte, wurde an während 24 Stdn. gesammeltem Harn bei verschiedener Kostform angewandt und die Resultate mit den durch HÜFNERs Verf. gewonnenen in Vergleich gestellt. Bei gemischter, aber fleischreicher Kost lagen die Werte für den HÜFNER-N ohne Ammoniak-N nach beiden Methoden sehr nahe dem im Filtrat vorhandenen N. In gleicher Weise wurde Harn von Menschen, die Pflanzennahrung genossen, untersucht und der in verschiedener Form vorhandene N bestimmt. Bemerkenswert waren die auch nach diesen Methoden wieder gefundenen, relativ hohen Werte für den Purin-N und Harnsäure-N bei Pflanzenkost. Im Silbernd. mögen sich auſser Purinkörpern noch manche unbekannte N-haltige Harnbestandteile befinden, wenn

auch gewöhnlich in sehr kleiner Menge, welche nach Pflanzennahrung merklich vermehrt sein könnten.

Es folgen dann Analysen von innerhalb 24 Stdn. ausgeschiedenen u. vollständig u. tadellos gesammelten Urinen atrophischer Säuglinge; der Besprechung dieser Ergebnisse schliefst sich eine solche über die von JACKSCH angestellten Unterss. [über die Verteilung N-haltiger Substanzen im Harn des kranken Menschen (Z. klin. Med. **47**. 1)] an. Die Arbeit schliefst mit einer Kritik über die Zuverlässigkeit der analytischen Zahlen. (Z. Biolog. **45**. 1—22. Urach.) PROSKAUER.

Richard Möhlau und **M. R. Zimmermann**, *Vergleichende Prüfung der Permanganat-, Küpen-, Hydrosulfit- und Essigschwefelsäuremethode zur Analyse des Indigos.* (Vgl. S. 71.) Aus den Unterss. der Vff. ergibt sich bezüglich der zur Vergleichung herangezogenen Methoden folgendes: Die Hydrosulfitmethode mit Berücksichtigung des Wasserwertes (von WANGERIN und VORLÄNDER, Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 281; C. **1902**. II. 159) und die Essigschwefelsäuremethode (Vff., siehe S. 71) geben im allgemeinen annähernd gleiche Werte; die Permanganatmethode (Broschüre „Indigo rein" der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik) und die Hydrosulfitmethode ohne Berücksichtigung des Wasserwertes liefern zu hohe, die Küpenmethode (RAWSON, Chem. News **1888**. 7. 19. 29. 34) zu niedrige Werte. Die Hydrosulfitmethode nach WANGERIN und VORLÄNDER kann richtige Indigblauwerte liefern, die dann aber nur zufällig richtig sind zufolge des Umstandes, dafs man je nach Art des analysierten Indigos wechselnde Zahlen für den Wasserwert erhält. Da nun die beim Titrieren von reinem Indigoblau für den Wasserwert gefundene Zahl die gröfste ist, so fällt die Wasserwertkorrektur bei der Analyse natürlichen Indigos zu hoch aus, die Resultate werden demnach zu niedrig sein. Tatsächlich aber gleicht sich der Fehler, welcher in der Wasserwertkorrektur enthalten ist, mit jenem aus, welcher durch die Mitbestimmung der Begleitkörper des Indigblaues bedingt ist. Die Hydrosulfitmethode ohne Berücksichtigung des Wasserwertes liefert zu hohe Zahlen, weil sowohl der vom W. absorbierte Sauerstoff, als auch organische Begleitkörper des Indigblaues Hydrosulfit beanspruchen. Die Mitbestimmung der organischen Begleitkörper ist es auch, welche bei der Permanganatmethode zu hohe Werte liefert; führt man die Titration so aus, dafs man das Permanganat nur so lange zusetzt, bis die beim Vermischen mit Chamäleon auftretenden dunklen Wolken eben verschwunden sind, nicht aber bis zum Verschwinden des letzten oliven Tones, so erhält man annähernd richtige Indigowerte. Die Küpenmethode liefert zu niedrige Werte, weil 4—10% Indigo dabei zerstört werden. — Als die zur Zeit beste Methode ist nach den Vff. die Essigschwefelsäuremethode anzusehen. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 269—71. 15/7. Dresden. Techn. Hochsch.) PRAGER.

Eug. Grandmougin, *Die Indigoanalyse nach Möhlau und Zimmermann.* Der Vf. hält die von MÖHLAU und ZIMMERMANN (siehe S. 71) angegebene Methode der quantitativen Best. des Indigos in Substanz und auf der Faser für in der Praxis nicht anwendbar. Während die bisher meist angewandte Permanganatmethode nur eine Wägung und eine Titration erfordert, sind nach MÖHLAU und ZIMMERMANN eine Feuchtigkeits-, eine Aschenbest. und eine gravimetrische Best. des Indigos auf tariertem Filter auszuführen. Ferner ist die in Arbeit genommene Menge von 0,1 g zu klein, um einen richtigen Durchschnitt und zuverlässige Resultate zu geben. Sodann ist zu berücksichtigen, dafs das Lösungsvermögen der Essigschwefelsäure bedeutend geringer ist als dasjenige der Schwefelsäure; bei ungenügender Feinheit des Indigos können daher Verluste eintreten. Auch gelingt die Ausfällung des Indigos aus der Essigschwefelsäurelsg. je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials nicht immer mit absoluter Sicherheit; besonders bleibt sehr fein verteilter

Indigo bei der Analyse teilweise in Lsg., so daſs zu geringe Werte erhalten werden. Da ferner der synthetische Indigo heutzutage vollkommen frei von roten Begleitstoffen hergestellt werden kann, ist es bei einem solchen auch nicht angängig, den bis 100% fehlenden Betrag als roten Begleitstoff in Rechnung zu ziehen. — Nach dem Vf. ist die Indigoanalyse überhaupt von beschränkter Bedeutung gegenüber der Probefärbung. Als empfehlenswerteste von den verschiedenen Analysenmethoden bezeichnet der Vf. die Permanganatmethode. — Zur Herst. chemisch reinen Indigos ist im übrigen die Methode von MÖHLAU u. ZIMMERMANN nach dem Vf. nicht ohne Bedeutung. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 275—76. 15/7. Höchst a. M.) PRAGER.

N. Dingilstedt, *Untersuchung einiger Kamaschen Flachssorten.* Die Abhandlung bringt Analysen von neun Typen Flachs u. Hede auf ihren Wasser-, Zellulose-, Fett- und Wachsarten-, sowie Aschengehalt. Die Zahlen sind approximativ wiedergegeben: 5,5—9,5%, 67,5—78%, 0,8—2%, 0,8—1,8%. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 518—24. 1/7.) DAUGE.

Technische Chemie.

Gustav Rauter, *Chemische Groſsindustrie u. Industrie anorganischer Präparate.* Bericht über Veröffentlichungen vom 15/12. 1902 bis 25/3. 1903. (Chem. Zeitschr. **2**. 527—30. 1/6. 597—99. 1/7. 635—38. 15/7.) WOY.

G. Lunge, *Über den gegenwärtigen Stand der Schwefelsäurefabrikation.* Vortrag, gehalten auf dem V. Internationalen Kongreſs für angewandte Chemie zu Berlin 1903. (Z. f. angw. Ch. **16**. 689—95. 21/7.) WOY.

G. Bodländer und **K. Köppen**, *Beiträge zur Theorie technischer Prozesse.* I. *Bildungsgeschwindigkeit von Schwefelsäureanhydrid bei Anwesenheit von Platin.* Es wurde der Fortgang der Reaktion zwischen Schwefeldioxyd u. Sauerstoff unter verschiedenen Bedingungen durch Messung der Druckabnahme bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur untersucht. Als Platinasbest als Kontaktsubstanz benutzt wurde, ergab sich, daſs dieses schon bei 50° eine ziemlich schnelle Vereinigung der Gase bewirkt, daſs aber das dabei auftretende Schwefeltrioxyd zersetzend auf den Asbest einwirkt. Die übrigen Verss. wurden mit Platindrahtnetz ausgeführt, das so gleichmäſsig im Reaktionsraum verteilt war, daſs der gröſste Abstand eines Gasteilchens von der Platinoberfläche 0,25 mm nicht überstieg. Bei Anwendung von weniger Platin ergab sich ein scheinbar anderer Charakter der Rk. Auch die Temperatur hat Einfluſs auf den scheinbaren Charakter der Rk., so daſs diese bei niedriger Temperatur als eine Rk. zweiter Ordnung erscheint, bei höherer Temperatur als eine solche dritter Ordnung. Die scheinbare Ordnung der Reaktion wird dadurch beeinfluſst, daſs die Rk. wesentlich nur an der Oberfläche der Kontaktsubstanz erfolgt, und daſs die Zeit, die die einzelnen Moleküle brauchen, um an diese Oberfläche zu gelangen je nach Temperatur und mittlerer Entfernung von der Oberfläche verschieden ist. Bei höherer Temperatur und groſser Kontaktfläche scheint der störende Einfluſs der Diffusionsgeschwindigkeit zurückzutreten. Die Rk. ist dann eine solche dritter Ordnung. Gibt man zu dem theoretischen Gemisch aus 2 Vol. Schwefeldioxyd u. 1 Vol. Sauerstoff Stickstoff, so ist innerhalb einer jeden Versuchsreihe die Rk. gleichfalls dritter Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante ist aber, entgegen dem was nach der Theorie zu erwarten war, von dem Partialdruck der Gase zu Beginn des Versuches abhängig. Vergleicht man die Geschwindigkeiten der Schwefeltrioxydbildung bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des Gasgemisches, so wäre die Rk. scheinbar eine solche erster Ordnung.

Ein Überschufs von Schwefeldioxyd oder Sauerstoff beschleunigt die B. von Schwefeltrioxyd, und zwar wirkt der Theorie entsprechend ein Überschufs von Schwefeldioxyd stärker als von Sauerstoff. Die Übereinstimmung ist aber nur eine qualitative. Die Theorie des Reaktionsgeschwindigkeiten hat sich in diesem wie in zahlreichen anderen Fällen nicht bestätigt. Das liegt nicht nur daran, dafs die Rk. im inhomogenen Medium erfolgt, d. h. in Ggw. eines festen Katalysators. Auch in einem homogenen Gase mufs die Reaktionsgeschwindigkeit entgegen der Theorie durch die Reaktionsprodd., den Überschufs eines der reagierenden Gase und die fremden Gase beeinflufst werden, weil die Häufigkeit der Zusammenstöfse der reagierenden Moleküle durch die Zahl u. Art der übrigen Moleküle beeinflufst wird.

Erhöhung der Temperatur um je 10° bewirkt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 1,42fache, 20° also auf das Doppelte, von 40° auf das Vierfache, von 60° auf das Achtfache etc. Für die Praxis des Kontaktverfahrens ergibt sich, dafs der Überschufs von Luft bei dem Kontaktverfahren nicht nur das Gleichgewicht günstig beeinflufst, sondern auch wegen des Sauerstoffüberschusses die Geschwindigkeit der Schwefeltrioxydbildung. Die Verdünnung durch Stickstoff wirkt weniger schädlich als die Theorie voraussehen liefs. Da durch Temperaturerhöhung die Bildungsgeschwindigkeit erhöht, die maximale Ausbeute an Schwefeltrioxyd vermindert wird, mufs ein Temperaturoptimum gewählt werden, wo der Zerfall des Schwefeltrioxyds mäglichst klein ist bei möglichst grofser Bildungsgeschwindigkeit. (Z. f. Elektrochemie **9**. 559—68. 9/7. Braunschweig. Elektrochem. Lab.) BODLÄNDER.

Franz Meyer, *Die Konzentrierung der Schwefelsäure.* Der von ZANNER (U. S. P. 693 695) für die Konzentrierung von H_2SO_4 unter Ausnutzung der Wärme der Röstgase konstruierte App. wird beschrieben und durch Abbildungen erläutert. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 781—82. 15/7. [22/5.*] New-York.) ALEXANDER.

C. W. Volney, *Die Fabrikation von Salpetersäure. III.* (Vgl. J. Soc. Chem. Ind. **20**. 546. 1189; C. **1901**. II. 508; **1902**. I. 380.) Vf. bespricht die Vorschläge, die gemacht worden sind, um Salpetersäure auf anderem Wege darzustellen, als durch Zers. von Natriumnitrat mittels H_2SO_4. Wie schon im 1. Tle. gesagt worden ist, wird fast die Gesamtmenge der zur Verwendung gelangenden HNO_3 aus Nitraten mittels H_2SO_4 gewonnen. Von anderen Verff. kommen praktisch nur die in Betracht, bei denen die HNO_3 nicht als Haupt-, sondern nur als Nebenprod. gewonnen wird. In allen Fällen, wo Nitrate auf anderem Wege als durch H_2SO_4 bei hoher Temperatur zers. werden, wird auch die HNO_3 zers. und mufs durch Kontakt mit W. u. Luft regeneriert werden. Die Kosten, die Regeneration und Konzentrierung der S. verursachen, machen in den meisten Fällen die Fabrikation von HNO_3 bei diesen Prozessen unrentabel.

Da die Gesamtproduktion an HNO_3 von den südamerikanischen Salpeterlagern abhängig ist, HNO_3 aber in immer mehr steigendem Grade von Industrie u. Landwirtschaft konsumiert wird, werden gegenwärtig umfassende Verss. angestellt, den N der Luft für die Produktion von HNO_3 nutzbar zu machen. Die Beobachtungen von LORD RAYLEIGH (J. Chem. Soc. London **71**. 181; C. **97**. I. 536), v. LEPEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1027; **36**. 1251; C. **97**. I. 1147; **1903**. I. 1169), MUTHMANN und HOFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 438; C. **1903**. I. 556) und anderen zeigen, dafs es möglich ist, den N der Luft mit Hilfe starker, elektrischer Entladungen zu Nitraten u. Nitriten zu oxydieren. Da jedoch bei dem auf diesen Beobachtungen basierenden Verfahren (Atmospheric Products Co., Niagara Falls) nur verd. Lagg. von Nitraten und Nitriten erhalten werden, ist es wiederum von den Kosten abhängig, die nicht nur die Produktion der elektrischen Energie, sondern auch die

Konzentrierung der S. verursacht, ob das Produkt gegen die natürlichen Nitrate konkurrenzfähig gemacht werden kann. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 780—81. 15/7. [22/5.*] New-York.) ALEXANDER.

Ernest Solvay, *Ein Rückblick auf die Entwicklung des Ammoniak-Sodaverfahrens.* Vortrag, gehalten auf dem V. Internationalen Kongreſs für angewandte Chemie zu Berlin 1903. (Revue gén. de Chim. pure et appl. [5] **6**. 282—87. Juli. [5/6.*].) WOY.

Eduard Hotter, *Die Marmeladenindustrie.* Nach einer Skizzierung der einzelnen Zweige der Obstverwertung und ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung behandelt Vf. die Marmeladen- u. Sulzenbereitung, die hierzu nötigen Apparate und die zu ihrer Herst. benutzten Zucker. Eine Verb. der Apfelkrautfabrikation mit der Obstweinbereitung hätte erhebliche Vorteile, da die frischen Obsttrester, wie sich aus verschiedenen Verss. des Vfs. ergibt, nach dem Abpressen noch genügend Saft enthalten, um lohnend auf Gelee verarbeitet werden zu können. Zum Einengen der Fruchtsäfte sind an Stelle der bisher gebräuchlichen Kupferkessel besser Aluminiumgefäſse zu verwenden; Vf. zeigt, daſs verd. organische SS. bei Siedehitze die Aluminiumgefäſse, besonders wenn sich auf ihnen bereits eine schützende Haut gebildet hat, lange nicht so stark angreifen als die Cu-Kessel. Allgemeine Beachtung bei der Marmeladenindustrie verdient auch die Vakuumverdampfung, deren Vorteile Vf. näher erörtert. Bezüglich der Zucker kann die Verwendung von reinem Stärkesirup nicht beanstandet werden, sowie die damit versetzten Prodd. eine entsprechende Bezeichnung führen. Das Kristallinischwerden der Prodd. ist nicht nur durch Zugabe von Stärkesirup, sondern auch durch andere Mittel, wie geringe Zusätze von Agar oder noch besser durch Beimischung von nicht ganz gereiften, noch pektinreichen Früchten zu verhindern. Die Beobachtung, daſs nur mit Rohrzucker hergestellte Marmeladen aus solchen Früchten, die stets etwas mehr Lävulose als Dextrose enthalten, nach dem Einkochen überschüssige Dextrose aufwiesen, veranlaſste einige hierauf bezügliche Verss., aus deren Ergebnissen Vf. schlieſst, daſs nicht nur eine Inversion des Rohrzuckers, die je nach Kochtemperatur und Säuregehalt mehr oder weniger schnell erfolgt, sondern auch eine Umwandlung der Lävulose in Lävulinsäure stattfindet. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **6**. 597—619. Juli. Graz. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Ferdinand Ulzer, *Fette und Naphtaprodukte.* Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1901 und 1902. (Chem.-Ztg. **27**. 723—27. 22/7.) WOY.

O. Heller, *Seifenindustrie.* Bericht über die wirtschaftliche Lage im Jahre 1902 und Fortschritte in demselben. (Chem. Zeitschr. **2**. 606—7. 1/7. und 645—46. 15/7.) WOY.

F. Russig, *Die Industrie der Teerprodukte.* Bericht über die von Ende August 1902 bis Ende März 1903 erschienenen Arbeiten und Patente, nebst statistischen Daten. (Chem. Zeitschr. **2**. 495—97. 15/5. 531—34. 1/6. 601—3. 1/7. 640—43. 15/7.) WOY.

R. Gnehm, *Über die Fleckenbildung auf Seidenstoffen.* (Vgl. GNEHM, C. **1903**. I. 901 und SISLEY, C. **1903**. II. 74.) Der Vf. macht darauf aufmerksam, daſs die von ihm untersuchten Seidenproben genau nach den von SISLEY gemachten Angaben mit NaCl behandelt worden sind und doch nach ca. $^1/_2$-jährigem Aufbewahren bis jetzt keine Fleckenbildung aufweisen. Die Ursachen dieses abweichenden Resultats sind noch nicht aufgeklärt. Der Vf. glaubt nicht, daſs die klimatische Verschiedenheit zwischen den Untersuchungsorten Lyon und Zürich einen wesentlichen Einfluſs ausübt. Eher scheinen die Verunreinigungen, welche mit den Fabriksrauchgasen

in die Luft gelangen, eine Rolle zu spielen. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 274—75. 15/7. [16/5.] Zürich.) PRAGER.

D. Holde, *Chemie und Technik des Erdöles und verwandter Mineralöle.* Bericht über Arbeiten des ersten Vierteljahres 1903. (Chem. Zeitschr. **2**. 536—38. 1/6. u. 608—9. 1/7.) WOY.

Gustav Keppeler, *Heizung und Beleuchtung.* Bericht über das zweite Vierteljahr 1902. (Chem. Zeitschr. **2**. 603—5. 1/7. und 643—45. 15/7.) WOY.

W. Fahrion, *Zur Theorie der Lederbildung.* Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die bisher über die Lederb. geäufserten Ansichten. Die KNAPPsche Theorie (DINGL. Pol. J. **149**. 305) wird in Thesen zusammengefafst, gegen deren Begründung Vf. seine gegenteiligen Ansichten vorbringt, um sodann die verschiedenen Gerbemethoden einzeln zu besprechen. Vf. definiert auf Grund seiner Ausführungen das Sämischleder als ein Salz, bei welchem die teilweise oxydierte Hautfaser die Rolle der Base, eine ungesättigte u. ebenfalls teilweise oxydierte Tranfettsäure die Rolle der S. spielt.

Bei den pflanzlichen Gerbstoffen verweist Vf. auf eine auffallende Ähnlichkeit ihres Verhaltens mit demjenigen der Sylvinsäure (Z. f. angew. Ch. **14**. 1197; C. **1902**. I. 120). Er hält die Phlobaphene für Umlagerungsprodukte von Superoxyden, welche man nach Analogie der oxydierten Fett- und Harzsäuren als „oxydierte Gerbsäure" bezeichnen könnte. Vf. definiert das lohgare Leder als ein Salz, bei welchem die teilweise oxydierte Hautfaser die Rolle der Base, die teilweise oxydierte Gerbsäure die Rolle der S. spielt. Nach seiner Ansicht bedeuten die Gerbsäuren für die Pflanze eine Art Reservoir, in welches sie jederzeit überschüssigen Sauerstoff ablagern, u. aus welchem sie im Bedarfsfalle jederzeit Sauerstoff entnehmen kann. In beiden Fällen bedarf die Pflanze aber der Mitwirkung eines Ferments.

Bei der Brühengerbung ist die Mitwirkung eines Ferments fast sicher ausgeschlossen, bei der Grubengerbung nicht ganz. Beide Prozesse unterscheiden sich durch die Art, wie sie der Haut den zur Erzielung eines guten Leders nötigen Sauerstoff zuführen. Die Grubengerbung nützt unter tunlichster Konservierung des Ferments die im Gerbmaterial in labiler Form enthaltenen Superoxyde möglichst vollständig aus, während der Brühengerbeprozefs selbst die Neub. von Superoxyden, welche im status nascens Sauerstoff an die Haut abgeben, veranlafst. Im Anschlufs hieran kritisiert Vf. einige neuere Gerbeverff.

Auch das mineralgare Leder hält Vf. für eine salzartige Verb., bei welcher aber die Haut vorwiegend die Rolle der S. spielt, indem sie sich mit einem Oxyd der allgemeinen Formel M_2O_3 chemisch verbindet. Gleichzeitig fungiert sie aber auch als Base, indem sie aufser dem Oxyd eine gewisse Menge S., welche der Menge des Oxyds nicht äquivalent zu sein braucht, aufnimmt. Vf. fafst die Resultate seiner Ausführungen dahin zusammen: Die Gerbung ist ein chemischer Prozefs. Das Leder ist ein Salz, in welchem die Haut sowohl als Base, wie als S. fungieren kann. Jede richtige Gerbung mufs von einer Oxydation der Hautfaser begleitet sein; findet eine solche nicht statt, so resultiert ein mangelhaftes, vor allen Dingen nicht wasserbeständiges Leder. (Z. f. angew. Ch. **16**. 665—80. 14/7. u. 697—704.21/7.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12i. Nr. 142855 vom 8/10. 1901. [5/8. 1903].

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Kontaktapparat für die Schwefelsäureanhydriddarstellung.* Bei diesem App. werden in bekannter Weise *platinierte Asbestgewebe* als *Kontaktmasse* verwendet, u. zwar werden diese Gewebe in beliebiger Anzahl unter Zwischenlegung von weitmaschigen Drahtgeweben und dünnen, schmiedeeisernen Rahmen untereinander abgedichtet zwischen zwei Gufsrahmen zu einem Kontaktelement so eingespannt, dafs eine gleichmäfsige Durchlässigkeit der Gewebe für die Gase gewährleistet ist. Diese Kontaktelemente werden derart auf glattgehobelte Auflageflächen im Kontaktapp. aufgelegt, dafs den den App. durchstreichenden Gasen ein anderer Weg als durch die Kontaktm. verschlossen ist. Ferner sind die Kontaktelemente auf diesen glatt gehobelten Auflageflächen in der Querrichtung verschiebbar u. können daher durch in der Wandung des Kontaktapp. entsprechend angebrachte, verschliefsbare Öffnungen einzeln, ohne dafs der Betrieb gestört wird, ausgewechselt werden.

Kl. 18a. Nr. 143111 vom 16/10. 1901. [4/8. 1903].

Henri Harmet, St. Etienne (Frankr.), *Verfahren der Eisenerzeugung im elektrischen Ofen.* Erze und Reduktionsmittel werden dem elektrischen Schmelzofen in bekannter Weise getrennt zugeführt, u. zwar mittels zweier Schächte, die an voneinander abgekehrten Stellen an einen Herdofen anschliefsen. Die niedersinkenden MM. legen sich unmittelbar auf die Sohle des Herdofens, in welchen auch die Elektroden eingebaut sind, und zwar schiebt sich hierbei die aus dem Reduktionsmittel (Koks) gebildete Säule unmittelbar vor das Stichloch, so dafs das abfliefsende Eisen und die Schlacke gezwungen werden, vor dem Austritt aus dem Ofen eine dicke, glühende Koksschicht zu durchdringen, infolgedessen eine vollständige Reduktion der Oxyde erzielt wird. Die Schmelzung der Erze durch den elektrischen Strom darf nicht schneller als die Reduktion vor sich gehen, da sonst der Herdofen überfüllt werden würde. Die in letzterem selbst erzeugten Gase werden in den Schächten zwecks Erhitzung der Erze, bezw. des Reduktionsmittels aufwärts geleitet.

Kl. 18a. Nr. 142965 vom 25/8. 1901. [5/8. 1903].

Henri Harmet, Saint-Etienne (Loire), *Verfahren der Darstellung von Eisen oder Stahl direkt aus den Erzen im elektrischen Ofen.* Die Darst. von Eisen oder Stahl direkt aus den Erzen geschieht in der Weise, dafs zum Schmelzen der elektrische Strom und zur Vorwärmung, sowie zur Reduktion der Erze die in den Schmelzraum eingeblasenen, aus dem elektrischen Hochofen oben abgesaugten Gichtgase benutzt werden.

Kl. 22f. Nr. 143517 vom 21/2. 1902. [29/7. 1903].

Raymond Vidal, Usine Vidal (Argenteuil, Frankr.), *Verfahren zur Herstellung von Eisenfarben.* Wenn man reduzierbare Körper, wie Nitrobenzol, Nitrotoluole, Oxyazobenzol, Nitro- oder Dinitrophenole, -kresole und -naphtole, Nitrosophenol, Nitrosokresole oder Nitrosonaphtole, Nitronaphtaline, Dinitronaphtaline u. dgl. mit einer überschüssigen wss. Lsg. von Eisensulfat u. Gufsstahl- oder Eisendreh- oder -feilspänen in der Wärme behandelt, erhält man neben dem Reduktionsprod. eine Mischung basischer Eisensulfate, unter welchen sich auch ein polybasisches Eisensulfat befindet, welches man z. B. auch durch mehrwöchentliche Einw. von Zink

auf Eisensulfat erhält. Werden diese basischen Sulfate, nachdem man sie in einer Filterpresse gesammelt hat, in einem geschlossenen Ofen auf eine Temperatur, die innerhalb der Grenze von 180—250° schwankt, erhitzt u. oxydiert, so werden wertvolle Farben erhalten, indem sich Eisenoxyd in Form eines sehr feinen Pulvers, dessen Farbe von rotbraun bis dunkelbraun entsprechend der Menge des zur Reduktion verwendeten Eisensalzes wechselt, bildet. Das Eisensulfat, welches sich in dem Ablauf der Filterpressen findet, kann wieder in den Prozefs eingeführt werden. Die Menge des Eisensulfats u. der Gufsstahl- oder Eisendreh-, bezw. -feilspäne kann eine wechselnde sein. Man erhält z. B. aus einem Eisenhydrat, das aus 150 kg Eisensulfat und 180 kg Gufsstahlspänen entsteht, ein dunkelbraunes Prod., während ein Eisenhydrat aus 200 kg Eisensulfat und 180 kg Drehspänen ein hellrotbraunes Endprod. liefert.

Kl. 26a. Nr. 143566 vom 1/7. 1902. [24/7. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 103454 vom 19/1. 1898; vgl. C. **1899**. II. 600.)

Emil Felix Hermann Clausfs, Meerane i. S., *Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von Wassergas.* Das Verf. des Hauptpatents und der älteren Zusätze 112342 u. 113213, wonach Wassergas dadurch erzeugt wird, dafs ein durch die Saugwirkung eines Wasserdampfstrahles auf kohlenstoffhaltigen Staub oder kohlenstoffhaltige Fll. entstandenes Gemisch von Wasserdampf und Kohlenstoff in einer geschlossenen Zersetzungskammer gegen eine von aufsenher in Glut gehaltene Fläche antrifft, wird dahin abgeändert, dafs an Stelle von Dampf fein zerteiltes oder zerstäubtes W. verwendet wird, wodurch die schnelle Korrosion der Wandungen der Zersetzungskammer, falls sie, was das nächstliegende ist, aus Metall sind, vermindert werden soll, was durch die abkühlende Wirkung des W. auf die Wandungen der Zersetzungskammer bedingt zu sein scheint.

Kl. 28a. Nr. 144093 vom 4/10. 1901. [25/7. 1903].

P. D. Zacharias, Athen, *Verfahren zur Erzeugung von Leder mittels Zinnverbindungen.* Bei diesem neuen *Schnellgerbverfahren* werden die rohen Häute in einer reinen Lsg. von *Zinnsalzen* (z. B. gewöhnlichem Zinnsalz, Zinnchloridlsg., Pinksalz, oxalsaurem Zinn, zinnsaurem Natrium, fettsauren Salze des Zinns) gegerbt, wobei die Gerbung durch die sich in und zwischen den Hautfasern niederschlagenden, kolloidalen Zinnverbb. (*Kolloidalzinnoxyd*) bewerkstelligt wird. Vor dieser Gerbung oder gleichzeitig mit derselben kann auch eine Behandlung der Häute mit Chloralkalien erfolgen. Nach Beendigung des Gerbprozesses werden die Häute u. U. zwecks Neutralisation der etwa entstandenen S. noch durch eine Zinnoxydnatronlsg. oder Seifenpulverlsg. oder Schlämmkreidemilch gezogen.

Kl. 53c. Nr. 143090 vom 7/5. 1901. [3/8. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 119454 vom 16/7. 1899; vgl. C. **1901**. I. 924).

August Gürber, Würzburg, *Verfahren zur Herstellung kondensierter Milch mittels der Zentrifuge.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs die Milch in dünner Schicht auf einen mit derartiger Schnelligkeit rotierenden cylindrischen Gefrierkörper gebracht wird, dafs nur das aus dem W. der Milch gebildete Eis, welches in bekannter Weise von dem Kühlcylinder abgeschmolzen oder abgeschabt werden kann, von ihm zurückgehalten wird, während die *kondensierte Milch* durch die Zentrifugalkraft gegen ein den Gefrierkörper umgebendes, feststehendes Gefäfs getrieben u. aus demselben abgeführt wird. Das den rotierenden Gefrierkörper umgebende Gefäfs kann durch zur Rotationsachse des ersteren senkrecht angeordnete, bis nahe an dessen Oberfläche heranreichende Scheidewände in mehrere Kammern geteilt sein, während der Gefrierkörper selbst in der Richtung

der Rotationsachse verschiebbar ist, so daſs man abwechselnd eine Kammer als Ausfrierkammer, eine andere, in welcher Dampf auf den Gefrierkörper geleitet wird, als Eisabschmelzkammer benutzen kann.

Kl. 53b. Nr. 143946 vom 14/8. 1901. [27/7. 1903].

Carl Fresenius, Offenbach a. M., *Verfahren zur Reinigung von Fetten und fetten Ölen, insbesondere Kokosnuſsöl.* Die Reinigung der Fette und fetten Öle bezweckt in erster Linie die Entfernung der freien Fettsäuren. Hierzu verwendet man bisher Alkalien und alkalische Erden bei höherer Temperatur, wobei gleichzeitig reine, frische Kohle hinzugefügt wurde, um den zu heftigen u. zersetzenden Angriff der genannten Agenzien auf die Fette zu mildern oder doch entstehende, riechende oder schmeckende Körper sofort unschädlich zu machen. Bei dieser Operation bildet sich eine Seifenemulsion, welche eine schnelle Trennung der Fettkörper von der Fl. verhindert. Diese Seifenemulsion kann nun sehr schnell niedergeschlagen u. damit eine schnelle und vollkommene Trennung der Fettkörper von den Verunreinigungen bewirkt werden, wenn man die Mischungen kurze Zeit unter geringem Überdruck von etwa 1—1¼ Atm. erwärmt, bis die M. eine dem Überdruck entsprechende Temperatur von etwa 105° angenommen hat. An Stelle der Kohle kann auch Infusorien- oder Kalkerde als Schutzmittel gegen etwaige riechende oder schmeckende Zersetzungsprod. verwendet werden.

Kl. 80b. Nr. 143604 vom 12/2. 1901. [25/7. 1903].

Friedr. Krupp, Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Verfahren zur Herstellung eines dem Meerwasser widerstehenden Cements aus Kalk u. Eisenoxyd, Manganoxyd u. dgl.* Die Zerstörung des Cements durch Meerwasser beruht auf der Einw. der in letzterem enthaltenen Sulfate auf das Kalkaluminat, indem sich die unter bedeutender Wasseraufnahme und Volumenvergröſserung kristallisierende Doppelverb. Al_2O_3, $3CaO$ + $3CaSO_4$ + mehr als $30H_2O$ bildet. Ein diesem Zersetzungsprozeſs widerstehender Cement wird nun erhalten, wenn man fein gemahlenes Kalkgestein, insbesondere kieselsäurereichen *Kalkmergel* (*braune Kreide*) oder gebrannten Kalk innigst mit gemahlenen Eisenerzen, wie *Brauneisenstein*, *Minette*, *Raseneerz* oder *Spateisenstein*, oder an Stelle dieser Erze mit *manganhaltigen, oxydischen Eisenerzen* oder *Chromerzrückständen* vermischt. Bei Verwendung reiner Kalkvorkommen oder kieselarmer Erze setzt man Kieselsäure zu. Das Mischungsverhältnis liegt innerhalb der Grenzen von 1 Äquivalent Hydraulefaktoren auf 2—3 Äquivalent Kalkerde. Das Gemisch wird mindestens bis zur Sinterung gebrannt und staubfein gemahlen.

Kl. 80b. Nr. 143708 vom 10/4. 1900. [23/7. 1903].

(Für diese Anmeldung ist die Priorität auf Grund des österr. Pat. 1091 vom 4/6. 99. anerkannt.)

Deutsche Kunststeinwerke Wauer & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen aus Cementbeton und pulverisiertem Eisen.* Um den bekannten Kunststeinen aus Cementbeton und pulverisiertem Eisen gleichzeitig eine desinfizierende Wirkung zu verleihen, wird dem Gemenge Terpentin zugesetzt.

Kl. 80b. Nr. 143880 vom 30/1. 1903. [24/7. 1903].

The British Uralite Company, limited London, *Verfahren zur Entfernung des Natriumcarbonats aus Asbestmasse, die mit Lösungen von Natriumsilikat und Natriumbicarbonat oder mit Kohlensäure behandelt worden ist.* Um den ein Ausblühen von Natriumcarbonat verursachenden Gehalt der bekannten *Uralite*-Masse an Natriumcarbonat zu beseitigen, wird die M. in eine etwa 15%ig. Lsg. von Chlorcalcium getaucht u. dann bei etwa 80° getrocknet; je nach dem Gehalt an Natrium-

carbonat werden diese Arbeitsvorgänge mehrfach wiederholt. Zum Schluſs wird die M. in einem Ofen erhitzt.

Kl. 80b. Nr. 143900 vom 26/2. 1902. [23/7. 1903].

Herm. Seifert, Bochum i. W., *Verfahren zur Herstellung eines wassererhärtenden Mörtels aus gelöschtem Kalk und zu Pulver gebranntem Ton.* Die wassererhärtende Eigenschaft des gewöhnlichen, aus Kalk und Ziegelmehl bestehenden Mörtels wird wesentlich erhöht, wenn man das Ziegelmehl durch schwach gebrannten porösen Ton ersetzt, welcher in bekannter Weise durch Brennen eines organische Stoffe enthaltenden Tons erhalten wird.

Kl. 80b. Nr. 143933 vom 8/2. 1902. [29/7. 1903].

Otto Kraner, Einsiedel b. Chemnitz, *Verfahren zur Herstellung eines beim Abbinden Magnesiumoxychlorid bildenden Cements.* Der neue *Sorelcement* besteht aus einem Gemisch von Magnesiumoxyd, Magnesiumsulfat und Bariumchlorid unter Zusatz der üblichen Füllstoffe, welches erst am Verwendungsorte mit W. angerührt und geformt wird. Beim Abbinden bildet sich ein aus Magnesiumoxychlorid und Bariumsulfat bestehender Cement.

Kl. 89i. Nr. 143540 vom 29/10. 1901. [28/7. 1903].

Wilhelmine Louise Nicolai geb. Wesche, Halberstadt, *Verfahren zur Gewinnung von Fruchtzucker oder Lävulose aus Zichorienwurzel. Fruchtzucker (Lävulose)* ist bereits aus *Inulin*, das aus dem Safte der *Zichorienwurzel*, den Alantwurzeln, Dahlien, Georginenknollen u. a. durch ein umständliches Verf. (mehrfaches Ausfrierenlassen) gewonnen wird, dargestellt worden. Ohne Isolierung des Inulins gelingt es nun, Lävulose aus Zichorienwurzel in der Weise darzustellen, daſs man den wss. Auszug aus derselben durch Ansäuern und Erwärmen von den Eiweiſs- und Schleimstoffen befreit und dann das Inulin enthaltende Filtrat zur Umwandlung des letzteren in Fruchtzucker (Lävulose): $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ mit verd. SS. behandelt, worauf man aus der so erhaltenen Fruchtzuckerlag. die reine Lävulose nach dem DUBRINFAUTschen Kalkscheideverfahren (Kalklävulosat ist unl., Kalkdextrosat ist l.) gewinnt.

Bibliographie.

Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. Ergänzungsbände. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft, redigiert von **P. Jacobson**. (5 Bände.) Hamburg 1903. gr. 8. — Lieferung 32—34 (Band II. Liefg. 18—20): XIV SS. und SS. 1088—1251. Jede Liefg. Mark 1,80. Band II, jetzt vollständig. 1265 SS. Mark 36. — Band I. 1901. 884 SS. Mark 25,20. — Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. 4 Bände. 1893—99. 6858 SS. Mark. 189.

Blair, A. A., Chemical Analysis of Iron. Complete account of all best known methods for analyses of Iron, Steel, Iron-ore etc. 5. edition. Philadelphia 1903. 8. 320 pg. with illustrations. cloth. Mark 18,50.

Crolas, F., et Moreau, B., Précis de Pharmacie chimique. 2. édition. Lyon 1902. 12. VI et 667 pg. av. figures.

Schluſs der Redaktion: den 3. August 1903.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Commissionsverlage erschien:

General-Register über die fünf Jahrgänge 1897 bis 1901

des

„Chemischen Centralblatts"

(10 Bände: 1897 I bis 1901 II)

(Autoren- und Sach-Register; Register der Patentnummern),

bearbeitet von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

2 Teile in 1 Band. Lex. 8°. 1297 Seiten (zweispaltig).

Preis **45 Mark.**

Berlin NW., Carlstr. 11. **R. Friedländer & Sohn.**

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases

auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende,

welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen

von

D. Djakonow und **W. Lermantoff.**

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 30 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

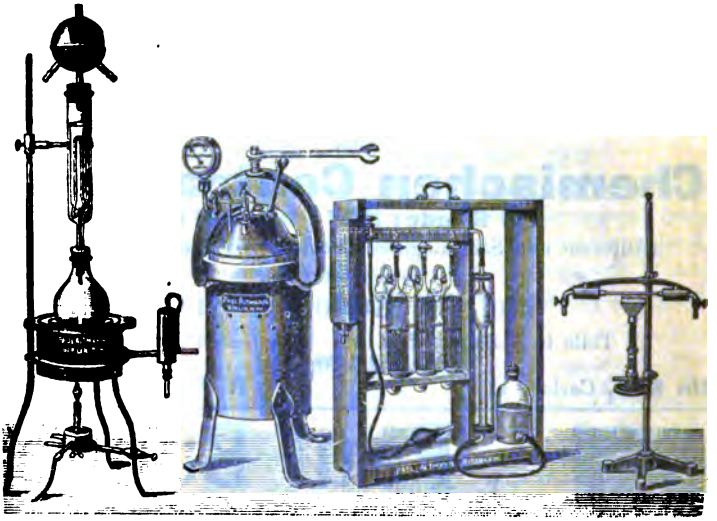
Der Vorzug dieser gründlichen Anleitung zum Glasblasen besteht darin, dass die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft und sich daher allen Laboratorien zur Anschaffung bestens empfiehlt.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

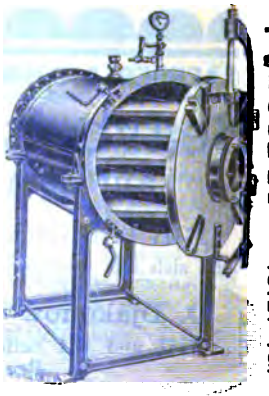
Dr. Sauer und **Dr. Göckel,**
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Messinstrumente** für **Mass-** und **Gasanalyse,** specifische **Gewichtsbestimmung** etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preisliste u. Angaben.

Angebote in gemahlenen
Gusseisenspähnen
bei $^1/_2$jährl. Abschluss werden erb. unt.
L. C. 3053 an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Chemiker,

Dr. phil., evangel., auf techn. Hochschule u. Universität ausgebildet, 6 Jahre Assistent an chemischem, sowie physiologisch-chemischem und pharmakologischem Institut, mit Fabrikpraxis; vertraut mit synthetischen und analytischen, physiologisch-chemischen und einfacheren pharmakologischen Arbeiten, sucht Stellung. Offerten sub **J. M. 8328** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

E. A. Lentz, Berlin N. 24. Gr. Hamburgerstr. 2.
Fabrik für Einrichtung chemischer Laboratorien und Fabriken.



Vakuum-Trockenschränke in den verschiedensten Ausführungen mit Entlüftung d. Heizplatt. nach eigenem, patentirt. Verfahren.

Vakuum-Verdampf-Apparate mit flach. Boden, zugleich Trock.-Apparate.

Sämmtliche Apparate und Maschinen für die chemische Industrie.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 9. 1903. Bd. II.
S. 539—610.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ariès, Gesetze und Gleichungen des chemischen Gleichgewichts 539.
Veley (V. H.), Anfängliche Beschleunigung bei chemischen Rkk. 539.
Kühl (H.), Kinetik des Kohlenoxydknallgases 539.
Hahn (O.), Thermodynamik des Wassergases. Gleichgewicht $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ 540.
Tommasi (D.), Principe du travail maximum 541.
Grassi (U.), Theorie des Reststromes 541.
Roth (W. A.), Jetziger Stand der elektrolytischen Dissociationstheorie 541.
Patterson (J.), Ionisation in Luft bei verschiedenen Temperaturen und Drucken 541.
Chaudier (J.), Elektrischer Dichroismus von Flüssigkeitsgemischen 541.
Goldschmidt (F.), Änderung des Absorptionskoeffizienten von Ammoniak in W. durch Harnstoffzusatz 542.
Bevan (P. V.), Vereinigung von Wasserstoff und Chlor unter dem Einflusse des Lichts 542.
Tafel (J.), Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd 542.
Waentig (P.), Druckwirkung auf phosphoreszierende Sulfide 543.
Miele (A.) u. Willem (V.), Salol spaltende Milchsäurediastase 543.
Hillig (F. J.), Elektrolytischer Demonstrationsvers. 543.

Anorganische Chemie.

Ruff (O.) u. Winterfeld (G.), Bromide des Schwefels 543.
Villiers (A.), Esterifizierung der Wasserstoffsäuren 544.
Grossmann (H.), Doppelsalze der Alkaligruppe 544.
Pfeiffer (P.), Zus. der Halogenosalze 545.
Jordis (E.), Doppelsalze des Antimontrichlorids 546.
Duyk, Hydrolyse von Hypochloriten 546.
Becker (A.), Darst. von Argon mittels elektrischer Funken 546.
Seyewetz (A.) u. Trawitz (P.), Einw. des Ammoniumpersulfats auf die Metalloxyde 546.
Engler (C.) und Ginsberg, Autoxydation der Cerosalze und die indirekte Autoxydation 547.

Charpy (G.), Einw. des Kohlenoxyds auf das Eisen und seine Oxyde 547.
Recoura (A.), Verb. des Ferrisulfats mit Schwefelsäure 548.
Werner (A.) und Goslings (N.), Carbonatopentamminkobaltsalze 548.
Hanriot, Kolloidales Silber 548.
Gin (G.), Elektrolytische Darst. von Vanadin und seiner Verbb. 549.

Organische Chemie.

Fels (G.), Kristallographische Unterss. einiger Benzolverbb. 549.
Blake (J. C.), Unters. einiger isomorpher Trithiocyanate 550.
Ponzio (G.), Konstitution der sog. primären Dinitrokohlenwasserstoffe $RCHN_2O_4$ 551.
Lemoult (P.), Dibromacetylen: Reinigung, Kryoskopie, Analyse 551.
Bouveault (L.) und Blanc (G.), Darst. der primären AA. aus den korrespondierenden Säuren 551.
Possanner v. Ehrenthal (B.), Chlorhydrin und Oxyd des Pentan-1,4-diols 551.
Cousin (H.), Fettsäuren des Eierlecithins 552.
Tarbouriech (J.), Darst. der sekundären Amine 552.
Pope (W. J.) und Peachy (St. J.), Neue Klasse organischer Zinnverbb., die Halogen enthalten 552.
Bouveault (L.) und Wahl (A.), Verf. zur stufenweisen Synthese der fetten Aldehyde 553.
Marie (C.), Einw. der unterphosphorigen Säure auf Diäthylketon und Acetophenon 553.
Egoroff (J.), Einw. von Stickstoffperoxyd auf Crotonsäure, Isocrotonsäure und Crotonsäureäthylester 554. — Einw. von Stickstoffperoxyd auf Methakrylsäure 555.
Jaworski (W.), Synthese von SS. der β-Oxyhydrosorbin- und der Sorbinreihe 555. — Einw. von Zink auf ein Gemisch von Crotonaldehyd und β-Brompropionsäureester 556. — Einw. von Zink auf ein Gemisch von Crotonaldehyd und Bromisobuttersäureester 556.
Hudson (C. S.), Multirotation des Milchzuckers 557.
Maquenne (L.), Rückgang des Stärkekleisters 557.
Dieterici (C.), Die spezifischen Wärmen der Kohlensäure und des Isopentans 557.
Schmidt (O.), Physikalisch-chemische Unterss. bei organischen Säureamiden (Konstitution der Nitrosoalkylurethane, der Säureamide, des Anthranils, Siedepunktsregelmäßigkeiten bei Säureamiden, Analogie der Formylamine und Nitrosamine) 557.
Abderhalden (E.), Darst. von Harnstoff durch Oxydation von Eiweiß mit Permanganat nach A. Jolles 559.
v. Braun (J.) und Stechele (F.), Thiuramsulfide und die Einw. von cyanwasserstoffsauren Salzen auf Disulfide 559.
v. Braun (J.) und Rumpf (K.), Thiuramdisulfide und Isothiuramdisulfide 561.
v. Braun (J.), Schwarz (R.) u. Röver (E.), Verhalten tertiärer Stickstoffderivv. mit einem negativen Rest gegen Bromcyan 563.
Vaubel (W.), Jodadditionsprodd. der stickstoffhaltigen organischen Basen 564.
Gadomska (S.) u. Decker (H.), Dimethyldiphenylammoniumsalze 564.
Wuyts (H.) und Cosyns (G.), Einw. von Schwefel auf die Organomagnesiumverbb. 564.
Bougault (J.), Löslichkeit der Pikrinsäure in Äther 565.
Anselmino (O.), Citrophen und Apolysin 565. — Aromatische Citrate und Tartrate 565.
de Maria (G.), Existenz des Laurols 566.
Valeur (A.), Tetraphenylbutandiol und seine Dehydratationsprodd. 566.
Baidakowsky (L.), Synthese von Anisyloxypivalinsäure 566.
Kauffmann (H.) und Beisswenger (A.), 3-Aminophtalimid 567.
Knoevenagel (E.), Reinecke (E.) und Erler (A.), Hantzschsche Dihydropyridinsynthese und deren Erweiterungen 567.
Pawlewski (B.), Synthese des Phen-β-phenyl-α-oxymiazins 569.
Charon (E.) und Dugoujon (E.), Phenylpropargylidenchlorid, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CHCl_2$ 569.
Brunel (L.), Äthylenoxyd des β-Cyklohexandiols-1,2 und Derivv. 570.
Rimbach (E.) und Schneider (Ph.), Wirkung anorganischer Verbb. auf das Drehvermögen der Chinasäure 570.
Genvresse (P.) u. Faivre (P.), Einw. von Brom auf Pinen in Ggw. von W. 571.
Denaro (A.) und Scarlata (G.), Umwandlungen von d-Pinen und von Terpinhydrat 571.
Perkin jun. (W. H.), Sulfokampfylsäure und die isomeren α- und β-Kampfylsäuren 571.
Haensel (H.), Neue ätherische Öle 574.
Schmidlin (J.), Einw. von Natrium auf Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbzl.; B. von Triphenylmethan und Hexaphenyläthan 574.
Cartmel (W. B.), Anomale Dispersion und selektive Absorption von Fuchsin 575.
Erlenmeyer (E.), Labile und stabile Crotonlaktone 575.
Forch (C.), Spezifische Wärme der Lgg. von Naphtalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln 575. — Bei dem Lösen von Naphtalin in verschiedenen Lösungsmitteln auftretende Wärmetönung 575.
Binz (A.), Theorie der Indigoreduktion 575.
Bülow (C.) u. Riess (G.), Chinoide Benzopyranolabkömmlinge aus 3,5-Dimethoxybenzoylacetophenon 576.
Renz (C.), Verbb. von Metallhaloiden mit organischen Basen 578.
Skraup (Zd. H.), Sterische Behinderung 578.
Ulpiani (C.) und Pannain (E.), Einw. des Formaldehyds auf den Nitromalonester und auf das Nitromalonamid 578.
Siegfried (M.), Hydrolyse des Eiweißes 579.

Fischer (E.), Hydrolyse des Kaseïns und Seidenfibroins durch Säuren 580.
Fischer (E.) und Abderhalden (E.), Verdauung einiger Eiweifskörper durch Pankreasfermente 580.
Levene (P. A.), Pyrimidinbasen der Lebernukleïnsäure 581.
Schittenhelm (A.) u. Schröter (F.), Spaltung der Hefenukleïnesäure durch Bakterien 581.
Kossel (A.), Darst. und Konstitution des Histidins 581.
Weigert (F.), Konstitution des Histidins 581.
Loebisch (W. F.) u. Fischler (M.), Neuer Farbstoff in der Rindergalle 581.

Physiologische Chemie.

Lindet (L.), Kohlehydrate der Gerste und ihre Umwandlungen im Verlaufe der industriellen Keimung 582.
Ridenour (W. E.), Nicht veröffentlichte Resultate von Tanninuntersu. 583.
Bourquelot (Ém.) und Hérissey (H.), Laktase 583.
Gruess (J.), Peroxydase, das Reversionsenzym der Oxydase 583.
Heinze (B.), Unterss. von verschiedenen Gurkensorten in verschiedenem Entwicklungszustande, sowie über saure Gurken 584.
Ricôme (H.), Einfluss des Chlornatriums auf die Transpiration und Wasserabsorption der Pflanzen 584.
Loew (O.), Physiologische Wirkung des Chlorrubidiums auf Phanerogamen 584.
Suzuki (S.) und Aso (K.), Physiologische Wirkung von Jod- und Fluorverbb. auf Kulturpflanzen 585.
Suzuki (S.), Können Sulfoderivv. des Hydroxylamins als Stickstoffquelle für Pflanzen dienen? 585.
Nakamura (M.), Kann Borsäure in starker Verdünnung eine Reizwirkung auf Pflanzen ausüben? 585.
Suzuki (S.), Wirkung von Vanadinverbb. auf Pflanzen 585. — Vermag Ferrocyankalium im Boden eine Reizwirkung auf das Pflanzenwachstum auszuüben? 585. — Werden lösliche Jodide vom Boden absorbiert? 585.
Green (A. B.), Anwendung von Chloroform zur Darst. von Lymphe 586.
Huiskamp (W.), Thymusnukleohiston 586.
Rossi (O.), In der Cerebrospinalflüssigkeit enthaltene reduzierende Substanz 587.
Coste (J. H.) u. Shelbourn (E. T.), Rinderfussöl 587.
Langstein (L.), Kohlehydrate des Serumglobulins 588.
Levites (S.), Materialien zur Erforschung des Koagulierungsprozesses 588.
Abderhalden (E.) u. Falta (W.), Zus. der Bluteiweifsstoffe in einem Falle von Alkaptonurie 588.
Simnitzki (S.), Einfluss der Kohlehydrate auf die Eiweifsfäulnis 588.
Šimáček (E.), Isolierung hydrolytischer Enzyme aus dem Pankreas und sein glykolytisches Vermögen 589.
Schittenhelm (A.), Nukleïnbasen der Fäces unter dem Einfluss anhaltender Fäulnis 589.
Hédon (E.) und Fleig (C.), Unterhaltung der Reizbarkeit gewisser vom Körper getrennter Organe durch Eintauchen in eine künstliche Nährflüssigkeit 589.
Bainbridge (F. A.), Anwendung des Pankreas bei verschiedenen Nährstoffen 589.
Poliakoff (S.), Erregbarkeit von Nerv und Muskel perfundierter Frösche 590.
Le Goff (J.), Organische Atmungsgase bei Zuckerkrankheit 590.
Bain (W.), Die Rolle der Leber und der Milz bei der Zerstörung der Blutkörperchen 590.
Pavy (F. W.) u. Siau (R. L.), Einfluss der Leberexstirpation auf den Zuckergehalt des Blutes 590.
Mosse (M.), Biochemie des Säugetiermagens 590.
Abelous (J. E.) und Ribaut (H.), B. von Schwefelwasserstoff durch die Organextrakte und die albuminoiden Substanzen im allgemeinen 591.
Kutscher (F.) und Lohmann, Endprodd. der Pankreas- und Hefeselbstverdauung 591.
Langstein (L.), Wirkung des reinen Hundemagensafts auf das Hämoglobin, resp. Globin 591.
Steudel (H.), Fütterungsverss. in der Pyrimidingruppe 591.
Maignon (F.), B. von Glucose unter dem Einfluss des Luftmangels durch die Gewebe von Bombyx mori in den verschiedenen Entwicklungsphasen 592.
Lohnstein (Th.), Nachw. des Zuckers im Harn durch Gärung 592.
Hildebrandt (H.), Indikan im Tierkörper 592.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Plenge (H.), α-nukleïnsaures Natrium lösende Wirkung einiger Mikroorganismen 592.
Effront (J.), Einw. der Abietinsäure auf die Fermente 593.
Hjelte Claussen (N.), Sarcinakrankheit des Bieres und ihre Erreger 593.
Rodella (A.), Regelmäfsiges V. der streng anaeroben Buttersäurebacillen und andere Anaerobearten in Hartkäsen 593.
Sazerac (R.), Oxydierende Bakterie, ihre Wirkung auf A. und Glycerin 593.
v. Freudenreich (E.), Stickstoffbindende Bakterien 594.
Benecke (W.) und Keutner (J.), Stickstoffbindende Bakterien aus der Ostsee 594.
Rapp (R.), Desinfizierende Wandanstriche 594.
Heller (O.), Bedeutung von Seifenzusatz zu Desinfektionsmitteln 595.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Carles (P.), Bodensätze und Flocken („Barégines") der schwefelhaltigen Wässer 595.
Rühle (H.), Nahrungsmittelchemie 596.

Schweitzer (G.), Milchhygienische Studien 596.
Neufeld (C. A.) u. Rullmann (W.), Butterini di Sorrento 596.
Blarez (Ch.), Gehalt der Mistellweine und der anderen Weine an ätherlöslichen SS. als Mittel zur Unterscheidung 596.
Waegner (A.), Anwendung von Acetonacetylenlsgg. in der analytischen Chemie 597.
Siegfried (M.), Methoden zur Begutachtung des Fleischextrakts 597.
Fonzes-Diacon u. Carquet, Volumetrische Best. der Alkalinitroprussiate und der löslichen Kadmiumsalze 597.
Wefers-Bettink (H.), Verdächtiger Lebertran 597.

Pharmazeutische Chemie.

Schmatolla (O.), Lysol und Lykresol 598.
Stevens (A. B.), Akonit. Vergleich der chemischen und physiologischen Untersuchungsmethoden 598.

Mineralogische und geologische Chemie.

Van't Hoff (J. H.) und Meyerhoffer (W.), Obere Existensgrenze von Schoenit, Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat, Astrakanit, Leonit und Kainit bei Anwesenheit von Steinsalz 598.
Fedoroff (E.), Einfluß des Kapillar-, Wärme- und elektrischen Stromes auf die B. der Kristalle 599.
Palmer (Ch. M.), Chrysokoll 599.
Kovář (F.), Chemisch-mineralogische Mitteilungen und Analysen 599.
Wiese (Th.), Nutzbare Eisensteinlagerstätten — insbesondere das V. von oolithischem Roteisenstein — im Wesergebirge bei Minden 600.
Bellinger (J.), Entstehung der Mangan- und Eisenerzvorkommen bei Niedertiefenbach im Lahntal 600.
Brown (W. G.), Analyse des W. vom Hinton (West-Virginia) 600.
Haack (R.), Das neue Leitungswasser der Stadt Berlin in chemischer und bakteriologischer Hinsicht 600.

Analytische Chemie.

Winkler (L. W.), Meniskuskorrektionswerte des Quecksilbers und Wassers 601.
Kabrhel (G.), Best. des Filtrationseffektes der Grundwässer 601.
Claude (G.) und Demoussy (E.), Trennung von Gasgemischen durch Zentrifugalkraft 601.
Nissenson (H.) und Siedler (Ph.), Titrimetrische Best. des Antimons in Hartblei 601.
Amberg (R.), Elektrolyse alkalischer Zinklsgg. 602.
Garrod (A. E.), Rk. des Urochroms mit Acetaldehyd 602.
Dupouy (R.), Farbenrk. von Chloroform, Bromoform und Jodoform 603.
Völtz (W.), Neue Methode der Fettbest. 603.
Berg (R.), Unters. des Bienenwachses 604.
Porcher (Ch.) u. Hervieux (Ch.), Harnindikan 605.
Krüger (M.) u. Reich (O.), Best. des Ammoniaks im Harn 605.
Fischer (A.), Phosphornachw. 605.

Technische Chemie.

v. Kügelgen (F.), Reduktion durch Calciumcarbid 606.
Hagen (M.), Kaliindustrie 606.
Strzoda (W.), Elektrolytische Metallproduktion auf nassem Wege, insbesondere über Zinkdarst. 606.
Timm (H.), Hauptgärung der Beerenweine 607.
Lewkowitsch (J.) und Macleod (J. J. R.), Hydrolyse der Fette im Glase mittels Steapsins 607.
Heller (O.), Glycerine des Handels, ihre Prüfung und Verwendung 607.
Michaelis (L.), Färbungseigenschaften der Zellulose 607.
Lumière (A. L.) und Seyewetz (A.), Anwendung des Acetons als Ersatzmittel der Alkalien in den photographischen Entwicklern 608.
Eichengrün (A.), Anwendung des Acetons als Ersatzmittel der Alkalien in den photographischen Entwicklern 608.

Patente.

Threlfell (R.) und Wilson (G. E.), Elektrolytische Darst. von Alkalichloraten und -perchloraten 609*.
Marckwald (L.), Einführung einer bestimmten Zahl von Halogenatomen in flüssige, organische Substanzen 609*.
Seidler (P.), Diazotierung schwierig diazotierbarer Amidokörper 609*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Phenylglycin-o-carbonsäure 610*. — Darst. eines Monoazofarbstoffs für Wolle aus Nitro-o-aminophenolsulfosäure 610*.
Martino (F. W.), Ausfällen der Metalle, insbesondere der Edelmetalle, aus ihren Lsgg. mittels Schwefelwasserstoff 610*.

Namenregister.

Abderhalden, E. 559. 580. 588.
Abelous, J. E. 591.
Amberg, R. 602.
Anselmino, O. 565.
Ariès 539.
Aso, K. 585.
Baidakowsky, L. 566.
Bain, W. 590.
Bainbridge, F. A. 589.
Becker, A. 546.
Beisswenger, A. 567.
Bellinger, J. 600.
Benecke, W. 594.
Berg, R. 604.
Bevan, P. V. 542.
Bins, A. 575.
Blake, J. C. 550.
Blanc, G. 551.
Blarez, Ch. 596.
Bougault, J. 565.
Bourquelot, É. 583.
Bouveault, L. 551. 553.
Braun, J. v. 559. 561. 563.
Brown, W. G. 600.
Brunel, L. 570.
Bülow, C. 576.

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. Nr. 9. 26. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ariès, *Gesetze und Gleichungen des chemischen Gleichgewichts.* Der Vf. gibt eine mathematische Ableitung der Gesetze, daſs das Potential eines Körpers in koexistierenden Phasen dasselbe ist, u. daſs das Potential eines zusammengesetzten Körpers der Summe der Potentiale seiner Bestandteile gleich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 253—55. [27/7.*].) MITTASCH.

V. H. Veley, *Anfängliche Beschleunigung bei chemischen Reaktionen.* Die bei chemischen Rkk. vielfach auftretende anfängliche Beschleunigung kann entweder durch B. von Katalysatoren oder auch durch allmähliche Freigebung anfangs zurückgehaltener Rk.-Prodd. bedingt sein. Bei den in die erste Kategorie fallenden Vorgängen können Zwischenprodd. oder auch die eigentlichen Rk.-Prodd. beschleunigend wirken; der erstere Fall wird durch die Auflösung gewisser Metalle in verd. HNO_3 (unter B. von NO_2) und (wahrscheinlich) durch die B. von Perschwefelsäure bei Auflösung von Zn in verd. H_2SO_4 repräsentiert, der zweite z. B. durch die beschleunigende Wirkung von Mangansalzen bei der Rk. zwischen $KMnO_4$ u. Oxalsäure. Eine ursprügliche Verzögerung der Entw. von Rk.-Prodd. infolge Zurückhaltung derselben (Absorption u. Übersättigung) u. spätere Beschleunigung infolge Überschreitens des Absorptionsmaximums bieten die Rkk.: Entw. von CO aus Ameisensäure durch H_2SO_4 und die Zers. von NH_4NO_3 in NO und W. Der Vf. hat eine Anzahl Messungen hierüber ausgeführt u. zeigt, daſs bei Berücksichtigung der genannten Momente die erstere Rk. deutlich als eine bimolekulare, die letztere als eine monomolekulare erkannt wird. (Philos. Mag. [6] **6**. 271—79. 1/8.) MITTASCH.

Hans Kühl, *Beiträge zur Kinetik des Kohlenoxydknallgases.* Es wurde die Geschwindigkeit der B. von Kohlendioxyd aus Kohlenoxyd und Sauerstoff bei Temperaturen in der Nähe von 370° unter verschiedenen Umständen gemessen. Die Gase wurden in einem innen glasierten Porzellanrohr ohne Ggw. eines festen Kontaktkörpers gemischt und erhitzt. Die Messung des Fortschrittes der Rk. erfolgte durch Messung der Änderung des Druckes, die infolge der B. von 2 Mol. CO_2 aus 2 Mol. CO u. 1 Mol. O_2 bei konstantem Volumen eintrat. Die Anfangsgeschwindigkeit der Rk. ist von der Konzentration des Sauerstoffs kaum abhängig, dagegen der ersten Potenz der Kohlenoxydkonzentration angenähert proportional. Innerhalb einer Versuchsreihe läſst sich in vielen Fällen der Verlauf durch die für eine Rk. dritter Ordnung berechnete Gleichung ausdrücken. Das entspricht also dem, was nach der Theorie vorauszusehen war. Da aber nach der Theorie die Anfangsgeschwindigkeit in verschiedenen Verss. dem Quadrat der CO-Konzentration und der ersten Potenz der Sauerstoffkonzentration proportional sein sollte, was nicht der Fall war, ergibt sich auch hier, daſs die theoretische Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Anfangskonzentrationen, statt gleich zu sein, erheblich verschieden ist. Die Ggw. von CO_2 erniedrigt die Anfangskonzentration. Vf. stellt

eine Gleichung auf, durch die dieser Einfluſs der CO_2 zum Ausdruck gebracht wird. Durch diese Gleichung lassen sich die empirischen Zahlen darstellen; es gelang aber nicht, dieser Gleichung eine physikalische Deutung zu geben.

Zunehmende Wasserdampfkonzentration erhöht die Anfangsgeschwindigkeit, ohne daſs eine einfache mathematische Beziehung zwischen beiden Gröſsen sich aufstellen läſst. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner abhängig von der Reihenfolge, in der die reagierenden Gase in das Reaktionsgefäſs gebracht wurden. Vorheriges Evakuieren des Gefäſses erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Zuweilen fand sofort bei der Einführung des Kohlenoxydknallgases in das erhitzte Rohr eine momentane Rk. des gesamten Gemisches statt, ohne daſs eine eigentliche Explosion beobachtet wurde. Die Ursache der Unregelmäſsigkeiten ist hauptsächlich in dem katalytischen Einfluſs der Gefäſswände zu suchen, der je nach den Versuchsbedingungen — Evakuieren, Ggw. von CO_2 und H_2O etc. — eine verschiedene ist. Es wurde geprüft, ob die Zwischenrkk., die Dixon und L. Meyer annehmen: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$; $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ oder diejenigen von M. Traube: $CO + H_2O + O_2 = CO_2 + H_2O_2$; $H_2O_2 + CO = CO_2 + H_2O$ zu Formeln führen, durch die sich die Rk. ausdrücken läſst. Das gelang aber nicht. Wahrscheinlich laufen mehrere solche Zwischenrkk. neben der direkten B. von CO_2 einher u. werden durch den als Zwischenprod. freiwerdenden Wasserstoff katalytisch beeinfluſst. (Z. physik. Ch. **44**. 385—459. 17/7. Leipzig. Bodenstein.) Bodl.

Oskar Hahn, *Beiträge zur Thermodynamik des Wassergases. Das Gleichgewicht* $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$. (Vgl. Z. physik. Ch. **42**. 705; C. **1903**. I. 802.) Es liegen über dieses Gleichgewicht zahlreiche Beobachtungen vor, die aber experimentell oder theoretisch nicht völlig einwandsfrei sind. Insbesondere gilt ersteres von den Unterss. von Boudouard (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 484; C. **1901**. I. 1350). Es wurde das Gemenge von Kohlenoxyd mit Wasserdampf oder von Kohlensäure mit Wasserstoff in ziemlich schnellem Strom durch ein mit reichlicher Menge von Platinschwamm beschicktes erhitztes Rohr hindurchgeleitet u. dann analysiert. Die Geschwindigkeit der Durchleitung muſste ziemlich groſs sein, um zu verhüten, daſs in den kälteren Stellen der Kapillare, welche die Verb. mit den Meſsgefäſsen bildete, eine teilweise Umkehrung des Prozesses eintrat, u. daſs der Wasserdampf infolge der Kondensation in den kälteren Stellen und der hierdurch verursachten Diffusion nach ihnen im eigentlichen Reaktionsraum in anderer Konzentration auftritt, als sich aus der Analyse ergibt. Auch war bei langsamer Strömung des Gasgemisches eine Störung durch eine der Kontaktm. anhaftende Gasschicht anderer Zus. nicht ausgeschlossen. Einen Übelstand konnte das zu schnelle Durchleiten des Gemisches haben, daſs das Gleichgewicht nicht erreicht wurde. Diesem Bedenken wurde durch eine Anwendung sehr groſser Mengen des Katalysators begegnet. Auch wurden dieselben Gleichgewichte mit ziemlich guter Übereinstimmung erhalten, wenn man vom CO_2-H_2-Gemisch, wie wenn man vom CO-H_2O-Gemisch ausging.

Als Reaktionsgefäſs dienten Röhren von Porzellan oder Quarz. Die Erhitzung erfolgte im elektrischen Widerstandsofen. Zur Gleichhaltung der Spannung, welche im Lichtleitungsnetz zwischen 100 und 120 Volt schwankte, diente ein eingehend beschriebener Spannungsregulator. Daſs das Massenwirkungsgesetz sich auf die Gleichgewichte anwenden läſst, wurde durch Verss. mit wechselnden Verhältnissen $CO_2 : H_2$ in der Ausgangsmischung bei konstanter Temperatur festgestellt. Die Gleichgewichtskonstante $K = CO \cdot H_2O / CO_2 \cdot H_2$ ist bei:

686	786	886	986	1005	1086	1205	1405° C.
0,534	0,840	1,197	1,571	1,62	1,96	2,12	2,49.

Die Konstanten lassen sich bis 1100° durch die Formel ausdrücken:

$$\log K = -\frac{2232}{T} - 0{,}08463 \log T - 0{,}0002203\ T + 2{,}5084.$$

Eine fast völlig identische Formel hatte LUGGIN (J. f. Gasbel. **41**. 712; C. **98**. II. 1295) aus Verss. von HORSTMANN berechnet. (Z. physik. Ch. **44**. 513—47. 4/8. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

D. Tommasi, *Bemerkung über das „principe du travail maximum"*. Es werden einige dem Gebiet der Elektrochemie entnommene experimentelle Resultate mitgeteilt, die die Ungültigkeit des genannten Prinzips deutlich zeigen. (Mon. scient. [4] **17**. 572. 5/8.) MITTASCH.

Ugo Grassi, *Zur Theorie des Reststromes*. Die Beobachtungen von SALOMON (Z. physik. Ch. **24**. 54; **25**. 370; C. **97**. II. 826; **98**. I. 820) stimmen mit der von ihm u. NERNST aufgestellten Theorie nicht überein. Die Erklärung von COTTRELL (Z. physik. Ch. **42**. 386; C. **1903**. I. 309), daſs dies daran liege, daſs SALOMON den stationären Zustand nicht abgewartet habe, ist nicht zutreffend. Es ist aber die Beobachtung in der nicht stationären und in der stationären Zeit von Wichtigkeit. Die eigentliche Fehlerquelle in den Verss. von SALOMON ist, daſs durch die bei Stromdurchgang auftretenden Dichtigkeitsänderungen an Anode und Kathode Konvektionsströme erzeugt wurden, durch welche die Konzentrationsverschiedenheiten an den Elektroden zum Teil aufgehoben wurden. Als durch Horizontalstellung der Silberelektroden in der Silberlsg. und durch Verhütung der mechanischen Durchmischung der Fl. durch Dichtigkeitsunterschiede und durch Abfallen von Silberblättchen dieser Fehler beseitigt wurde, wurden Grenzwerte des Reststromes erhalten, die mit den berechneten gut übereinstimmten. (Z. physik. Ch. **44**. 460—66. 17/6. Göttingen. Phys.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

W. A. Roth, *Der jetzige Stand der elektrolytischen Dissociationstheorie*. Nach einer historischen Darst. der Entstehung der Dissociationstheorie bespricht Vf. die Schwierigkeiten, die daraus erwachsen, daſs die aus der Leitfähigkeit bestimmten Dissociationsgrade bei starken Elektrolyten nicht den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes folgen. Es werden die Annahmen und Formeln besprochen, mittels deren ARRHENIUS, NERNST u. JAHN diese Widersprüche zu erklären versuchten. Durch die Einführung bestimmter Koeffizienten für die in der einfachen Theorie nicht vorgesehene gegenseitige Beeinflussung von Ionen u. nicht dissociierten Molekülen gelingt es, die Abnormität in den Löslichkeitserniedrigungen, den Gefrierpunktserniedrigungen, den EMKK. der Konzentrationsketten und der Dissociationskonstanten auch quantitativ auf die gleiche Ursache zurückzuführen. (Z. physik.-chem. Unterr. **16**. 214—19. Juli.) BODLÄNDER.

J. Patterson, *Ionisation in Luft bei verschiedenen Temperaturen und Drucken*. Der Vf. beschreibt eingehend die Verss., die zu den schon früher (Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. 44; C. **1903**. I. 946) mitgeteilten Resultaten geführt haben. (Philos. Mag. [6] **6**. 231—38. 1/8. Cambridge. Cavendish Lab.) MITTASCH.

J. Chaudier, *Elektrischer Dichroismus von Flüssigkeitsgemischen*. Ebenso wie im magnetischen zeigen Suspensionen gewisser kristallinischer Stoffe in bestimmten aktiven Fll. auch im elektrischen Felde die Erscheinung des Dichroismus. Über die verwendeten Kombinationen und die beobachteten Eigentümlichkeiten werden nähere Mitteilungen gemacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 248—50. [27/7.*].). MITTASCH.

Franz Goldschmidt, *Die Änderung des Absorptionskoeffizienten von Ammoniak in Wasser durch Harnstoffzusatz.* (Vergl. Z. anorg. Ch. **28**. 97; C. **1901**. II. 1199.) Die Gleichung: $\frac{[NH_4']^2 \cdot [NH_3] \cdot [H_2O]}{[NH_4']^2 \cdot [NH_3]' \cdot [H_2O]'}$, worin sich die gestrichelten Konzentrationen auf Lsgg., welche noch Harnstoff aufser Ammoniak etc. enthalten, beziehen, sollte = 1 sein, ist es aber in der Tat nicht, wenn man die Werte durch Leitfähigkeit und Partialdrucke ersetzt wie in $\frac{\lambda'^2 \cdot p \cdot [H_2O]}{\lambda^2 \cdot p' \cdot [H_2O]'}$. Die Abweichungen können verschiedene Ursachen haben, werden aber wohl ausschliefslich durch die Veränderung von l = HENRYschen Absorptionskoeffizienten bedingt sein, was bis jetzt allerdings nur bei Elektrolyten in gleicher Weise beobachtet worden ist. Die relative Löslichkeitserniedrigung ist ziemlich unabhängig von der Konzentration des NH_3 und Harnstoffs. (Z. anorg. Ch. **36**. 88—91. 27/7. [18/5.] Breslau.) MEUSSER.

P. V. Bevan, *Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor unter dem Einflusse des Lichts.* Wird ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor belichtet, so findet anfänglich eine Ausdehnung statt, als deren Ursache PRINGSHEIM (Ann. der Physik **32**. 384) eine Dissociation von H_2- und Cl_2-Molekülen angenommen hat. Vf. fand, dafs die Ursache für diese Initialexpansion nur in einer durch die Bildungswärme von HCl hervorgerufenen Temperaturerhöhung zu suchen ist, und dafs die Expansion deshalb nur eine Nebenwirkung der photochemischen Induktion darstellt. Die Induktionsperiode, d. h. die Zeit, während welcher die Reaktionsgeschwindigkeit ihren Maximalwert noch nicht erreicht hat, kann beliebig verlängert werden, ohne im allgemeinen ihren Charakter zu verändern. Die Vereinigung von H_2 und Cl_2 findet bedeutend schneller bei Ggw. von Wasserdampf statt, und vollkommen trockene Gase reagieren wahrscheinlich überhaupt nicht.

Wird Cl_2 zunächst belichtet und dann mit dem gleichen Volumen H_2 gemischt, so findet die Vereinigung mit gröfserer Leichtigkeit statt, als wenn Cl_2 nicht belichtet worden ist. Diese Eigenschaft verschwindet, wenn Cl_2 nach der Vorbelichtung durch W. geleitet wird. Vorbelichtung von H_2 hat keinen Einfluſs. Die erste Phase der Vereinigung von Cl_2 und H_2 ist demnach eine Rk. zwischen Cl_2 und W. oder eine Veränderung von Cl_2 allein. Für die B. eines Zwischenprod. aus Cl_2 und Wasserdampf spricht das Auftreten einer nebelbildenden Substanz im Cl_2 allein oder im Gemisch von Cl_2 und H_2, bevor HCl gebildet worden ist. Die Natur dieses Zwischenprod. ist nicht aufgeklärt. Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ist auf die B. eines solchen Zwischenprod. Rücksicht zu nehmen. Es ist nicht zu erwarten, dafs das Massenwirkungsgesetz mit den wirklichen Versuchsergebnissen im Einklang steht, wenn es auf die Endproduktsgleichungen angewandt wird. (Proc. Royal Soc. London **72**. 5—6. 8/7. [14/5.*].) ALEXANDER.

Julius Tafel, *Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd.* WIEN (Z. f. Elektrochemie **8**. 585; C. **1902**. II. 724) hat gezeigt, dafs Zinkoxyd unter dem dauernden Einfluſs der Kanalstrahlen allmählich an Fluoreszenz einbüſst und eine bleibende gelbe Farbe annimmt. Vf. wies nach, dafs diese Farbenänderung nicht durch eine Reduktion oder Oxydation des Zinks verursacht sei, da das Zinkoxyd unter dem Einfluſs der Kanalstrahlen sein Gewicht nicht ändert. Es wird aber dabei dichter. Wenn man Zinkoxyd reibt oder einem sehr starken Druck aussetzt, so wird es ebenfalls gelb gefärbt und erfährt gleichzeitig eine Einbuſse seiner Fähigkeit, unter Kanalstrahlen zu phosphoreszieren. Es hat also dieselbe physikalische Umwandlung erfahren, wie unter Kanalstrahlen. Der äufsere Druck wird im letzteren Falle durch die Stöfse der Elektronen ersetzt. Deren Wirkung mufs von dem Vorzeichen der Ladung unabhängig sein. Tatsächlich ergab sich, dafs

das Zinkoxyd auch unter dem Einfluſs von Kathodenstrahlen die gleiche, vielleicht etwas schwächere Farbenänderung erleidet wie unter Kanalstrahlen. Der Vf. glaubt nicht, daſs die Fluoreszenz unter Kanalstrahlen von Verunreinigungen des Zinks herrührt, da das aus Zinksalzlsgg. durch Alkalicarbonate gefällte Zinkoxyd die Phosphoreszenz nicht zeigt, welche das durch Glühen von Zink hergestellte Zinkoxyd aufweist, und letzteres nicht reiner sein wird als ersteres. (Ann. d. Physik **11**. 613—18. 4/6. Würzburg.) BODLÄNDER.

Percy Waentig, *Über Druckwirkung auf phosphoreszierende Sulfide.* Im Anschluſs an die obige Mitteilung von TAFEL teilt Vf. mit, daſs durch Reiben phosphoreszierender Sulfide diese ihre Leuchtfähigkeit verlieren und dabei eine Eigenfarbe annehmen, die der des Phosphoreszenzlichtes komplementär ist. Das vorher grünlich leuchtende Strontiumsulfid-Kupferpräparat erhält eine rote Eigenfarbe, das rotorange leuchtende Bariumsulfid-Kupferpräparat erhält eine grünliche Körperfarbe. Durch Erhitzen auf die Darstellungstemperatur und rasches Abkühlen können das ursprüngliche Leuchtvermögen und die ursprüngliche Körperfarbe regeneriert werden. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Z. physik. Ch. **44**. 499—500. 11/6. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

A. Miele und **V. Willem**, *Über eine das Salol spaltende Milchsäurediastase.* NOBÉCOURT u. MERCKLEN, ebenso SPOLVERINI wollen in gewissen Milchproben ein das Salol in Phenol u. Salicylsäure spaltendes Ferment gefunden haben, während POZZI-ESCOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1146; C. **1903**. I. 1399) durch vegetabilische Lipase eine derartige Spaltung des Salols nicht erzielen konnte. Die von den Vff. angesteliten Verss. zeigen, daſs die Ggw. eines auf das Salol spaltend wirkenden Ferments in der Milch höchst zweifelhaft ist, und daſs sich fast alle beobachteten Erscheinungen einfach durch die Alkalinität der Fll. erklären lassen. Es liegt auch gegenwärtig kein Grund vor, dem Pankreatin, wie es geschieht, eine gröſsere Wirkung bei der Spaltung des Salols im Dünndarm zuzuschreiben, als der Alkalinität der Darmfl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 135—37. [13/7.*].) DÜSTERBEHN.

Fred J. Hillig, *Ein elektrolytischer Demonstrationsversuch.* Drei Bechergläser werden mit einer schwach sauren durch Rotkohlabkochung geröteten Kochsalzlsg. gefüllt und durch zwei Heber, die dieselbe Lsg. enthalten, verbunden. Man elektrolysiert mit Platinelektroden, die in den beiden äuſseren Gläsern sich befinden, bei 110 Volt und zeigt die Grünfärbung der Lsg. an der Kathode, die Bleichung an der Anode, die unveränderte Färbung im mittleren Glase und die Erwärmung der Fl. in den Hebern durch den Stromdurchgang. (Z. physik.-chem. Unterr. **16**. 222 bis 223. Juli. Buffalo N.-Y.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Otto Ruff und **Georg Winterfeld**, *Über die Bromide des Schwefels.* Die vorliegende Unters. schlieſst sich einer gleichen über die Chloride des Schwefels an. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 418; C. **1903**. I. 555.) Mit WENZEL zusammen hat RUFF die folgende Darstellungsmethode des *Schwefelbromürs*, S_2Br_2, ausgearbeitet. 24 g reiner S wird mit 19 ccm reinem Br 2 Stunden in geschlossenem Schieſsrohr auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Dann entsteht eine rote Fl., die bei 0,22 mm und 57—58° unzersetzt destilliert werden kann. F. —46°, D^{20}. 2,6355. Das Absorptionsspektrum zeigt ein Band in Rot zwischen den Wellenlängen 652 und 782 mm, das Helligkeitsmaximum liegt bei $n = 782$. Der Brechungsexponent

n ist = 2,6268. Die Schwefel-Bromgemische wurden in einem besonders geformten Fläschchen hergestellt, zu dem aus einer in $^1/_{20}$ ccm geteilten Bürette unter Abschluſs schädlicher Luftfeuchtigkeit das Br zugelassen werden konnte. Die FF. wurden nach der oben citierten Arbeit festgestellt. Bei Gemischen mit weniger als 71% Br zeigten sich starke Unterkühlungserscheinungen. An der Kurve, welche, auf Grund der tabellarisch aufgeführten FF. gezeichnet, dem Original beigegeben ist, sieht man keinen Anhaltspunkt für die Existenz eines höher bromierten Körpers. Bei —52° mit 80% Br liegt der eutektische Punkt von S_2Br_2·Br. Um festzustellen, ob ein SBr_2 etc. etwa bei gewöhnlicher Temperatur existiere, untersuchten die Vff. auch die Dampfdrucke. Da Br Quecksilber angreift, benutzten sie das von WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3493; C. **1902**. II. 1522) beschriebene gasometrische Verf. Hierzu ist die Kenntnis der DD. notwendig, die bei 20° für folgende Gemische bestimmt, für die übrigen graphisch interpoliert wurden: Bei einem Gehalt an Br von 71,38%, 80,88%, 91,96%, 100,0% ist D. 2,6355, 2,7896, 2,9650, 3,1200. Die Kurve, welche nach den Dampfdrucken gezeichnet ist, zeigt ein regelmäſsiges Ansteigen von 2,9 mm für reines Schwefelbromür — 174,5 mm für reines Br. Hieraus ist auf die Existenz einer anderen Verb. als S_2Br_2 nicht zu schlieſsen. Dieses Resultat steht im Einklang mit Unterss. von OGIER, und deswegen ist SBr_4 aus der Litteratur zu streichen. Die Zusammenstellung der nachstehenden Schwefelverbb. lehrt, daſs die Valenz des S ausgesprochen von dem Charakter der mit ihm in Verb. tretenden Elemente abhängt und dem elektropositiven gegenüber schwach bivalent, den negativeren gegenüber mehrwertig ist: SF_6, SCl_4, (S_2Br_2), (S_2Cl_2) + SO_3, SO_2F_2, SO_2Cl_2, $SOBr_2$, H_2S, MS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2437—46. 25/7. [22/6.].) MEUSSER.

A. Villiers, *Über die Esterifizierung der Wasserstoffsäuren.* (Forts. von S. 325.) Setzt man ein Gemisch von Halogenwasserstoffsäure und A., welches bei einer gegebenen Temperatur das dieser entsprechende Gleichgewicht erreicht hatte, sodann einer niedrigeren Temperatur aus, so wird das sich nunmehr einstellende neue Gleichgewicht ein anderes sein, als das, welches sich bei dem gleichen S.-A.-Gemisch herausbildet, welches nicht zuvor auf eine höhere Temperatur gebracht worden war. Dieser Unterschied wird durch die B. von gewöhnlichem Ä. verursacht, die bei höherer Temperatur eine gröfsere ist, wie bei niedrigerer Temperatur, und dort auch zur Abspaltung einer gröfseren Wassermenge führt. — HCl und verschiedene AA.: Butylalkohol wird durch HCl mit aufserordentlicher Langsamkeit esterifiziert. Für die übrigen einatomigen AA. gilt der Satz, daſs die Esterifizierungsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, indessen wird von einem gewissen Zeitabschnitt ab der Amylalkohol schneller esterifiziert, als der Isopropylalkohol. Beim Glykol und Glycerin ist dagegen die Esterifizierung eine weit schnellere, als beim Äthylalkohol, wenn man die Esterifizierungsgrenze berücksichtigt, die hier weniger hoch ist. Letztere scheint bei diesen beiden AA. bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich erreicht zu sein. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur weniger hoch, wie bei 100°, wie es auch beim gewöhnlichen A. und der HBr und HJ der Fall ist, dagegen ebenso hoch wie bei 44°, was auf eine Verschiedenheit der Wirkung der Salzsäurehydrate auf das Glykol u. Glycerin einerseits u. den Äthylalkohol andererseits hindeutet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 53—55. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

Hermann Grossmann, *Über die Doppelsalze der Alkaligruppe.* (Zweite Mitteilung.) (Vgl. S. 9 und FR. EPHRAIM, S. 181.) 1. Allein der Umstand, daſs EPHRAIM zur Stütze seiner Theorie die Annahme machen muſs, daſs das Atomvolumen des NH_4 gröfser als das des Na ist, hätte ihn zur genaueren Berück-

sichtigung desselben führen müssen. Das Ammonium steht seinem Verhalten nach nicht zwischen Na und K, sondern ist getreues Abbild des Rb, mit dem es fast gleiches Atomvolumen hat. VICTOR MEYER ins Feld zu führen, liegt keine Berechtigung vor, da dieser ausdrücklich darauf hinweist, daſs seine Anschauung nur auf Carbonsäureester, nicht auf Phenoläther anzuwenden ist. Wieviel weniger darf dann die „sterische Behinderung" auf die Ammoniumsalze übertragen werden. — 2. EPHRAIM will die Cyanverbb. nicht berücksichtigt wissen, weil das „Halogen" aus mehreren Atomen besteht, aber er zieht doch das Ammonium in Betracht. Auſserdem steht das CN dem Cl, Br, J fast näher als diese dem Fluor, und Cl hat bei 0° fast gleiches Volumen wie CN. Auch nach WERNER bestehen keine prinzipiellen Unterschiede zwischen den CN- und den Halogensalzen. — 3. Es besteht beim Silber eine bemerkenswerte Abweichung vom dritten Teil der Theorie, insofern Doppeljodide von der Form $AgJ \cdot RJ$, $AgJ \cdot 2RJ$ bekannt, solche vom Brom oder Cl nicht existenzfähig sind. — 4. Auffällige Ausnahmen liefern die Kadmiumdoppelsalze. — 5. Hinsichtlich des Wassergehaltes ist zu bemerken, daſs eine exakte Best. des an Metall direkt gebundenen W. nur in wenigen Fällen geliefert worden ist. — 6. Über Doppelverbb. von Kobaltbromür sind Untersuchungen im Gange. — 7. EPHRAIM erkennt selbst einen Hinweis auf Cäsiumverbb., die stärker als andere Alkalihaloide addiert werden, als unwiderlegbar an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2499—2502. 25/7. [8/7.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Über die Zusammensetzung der Halogenosalze. (Kritik der Ephraimschen Anschauungen.)* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Doppelsalzen von $MgBr_2$, $ZnBr_2$, $PdBr_2$, $IrBr_3$, $AuBr_3$ etc. läſst sich eine Abhängigkeit des Halogenosalzes von dem positiven Metallatom nicht erkennen, indem Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-Salze demselben maximalen Typus entsprechen. In anderen Fällen verbinden sich Rb- und Cs-Salze gerade in der höchsten Zahl. Bisweilen wird der höchste Typus durch Ammoniumsalze repräsentiert. Bei $CuBr_2$ und $HgBr_2$ hat das Kaliumsalz, bei ZnJ_2 das Natrium und K, bei $FeBr_2$ das Ammoniumsalz den niedrigsten Gehalt an Halogenid des positiven Metalls. EPHRAIM behauptet nun, daſs diese Ausnahmen nur auftreten, wenn die Zahl der Halogenatome des positiven Metallhalogenids die des negativen überschreitet, und weist sie einer anderen Klasse zu, ohne durch experimentelle Gründe dazu berechtigt zu sein. Bei der Besprechung der Halogendoppelsalze des Sb^{III} führt er die B. von SbF_3 1,5 LiF auf Schwerlöslichkeit der LiF zurück, eine Erklärung, welche seine Theorie kompliziert. Über die Stellung, welche dem NH_4 zukommt, scheint EPHRAIM nicht ganz klar zu sein, denn nach den Vanadindoppelsalzen gehört es vor das Na, bei SbF_3 hinter Na, was er dennoch als Stütze seiner Theorie ins Feld führt. Für die unter 2. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1177—84; C. **1903**. I. 1168) hervorgehobene Gesetzmäſsigkeit konnte Vf. keine Belege ermitteln. Während nach EPHRAIM mit wachsendem Atomgewicht des negativen Metalls die Anzahl addierter Alkalihalogenide steigen soll, zeigen die folgenden NH_4-Salze abweichendes Verhalten: $MgNH_4Br_3$, $Cu(NH_4)_2Br_4$, $Zn(NH_4)_3Br_5$, $Pd(NH_4)_2Br_4$ etc. Bei vierwertigen Metallen erscheint die Zus. der Doppelsalze unabhängig von der Natur des Zentralatoms u. Alkalimetalls zu sein. Zu 3 (l. c.) zeigt sich, daſs die maximalen Formen der Bromosalze mit denen der Chlorosalze übereinstimmen. Dagegen sind die Jodosalze in nicht ganz der Hälfte aller Fälle nach niederem Typus als die Chloro- und Bromosalze zusammengesetzt. Falls hierin sterische Ursachen vermutet würden, müſste man einen gleichen Abfall von Chloro- zu Bromosalzen erwarten. Sterische Anschauungen bei Hydraten einzuführen, erscheint verfrüht. Die von EPHRAIM gegebene Gesetzmäſsigkeit ist eine Erweiterung einer von WERNER beobachteten. Mit der von jenem ausgesprochenen stehen im Widerspruch die Salze: $TlCl_3 \cdot 3LiCl \cdot 8H_2O$; $TlCl_3 \cdot 3NaCl \cdot 12H_2O$ etc. NH_4-Salze besitzen häufig weniger W. als

analoge K-Salze. Es wächst durchaus nicht immer die Zahl der positiven Metalle mit der Zahl der Halogene am negativen. Cyansalze sind regelmäfsiger zusammengesetzt wie die Halogensalze und sollten konsequentermafsen, wie NH_4 mit Alkali, mit den Halogenen verglichen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2519—23. 25/7. [11/7.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Eduard Jordis, *Über Doppelsalze des Antimontrichlorids.* Nach einer Diskussion der Veröffentlichungen von EPHRAIM u. GROSSMANN (vgl. vorst. Referate) bemerkt der Vf., dafs durch sterische Annahmen allein die Mannigfaltigkeit anorganischer Verbb. nicht erklärt werden kann, das „Wechselspiel der Kräfte mufs Änderungen in den Eigenschaften" hervorrufen, und diese müssen zahlenmäfsig festgelegt werden durch quantitative Messung irgend welcher Eigenschaften. VAN'T HOFF hat den Weg gewiesen, die Gleichgewichtszustände bei B. der Doppelsalze müssen untersucht werden. Die bisher veröffentlichten Versuchsergebnisse zeigen, dafs die Doppelsalze nicht immer genau der Formel, z. B. $2KCl \cdot SbCl_3$, entsprechen, sondern bald mehr KCl, bald mehr $SbCl_3$ enthalten, und dafs anscheinend jede Stufe dargestellt werden kann. Man hat es jedenfalls mit Doppelsalzen und isomorphen Mischungen zu tun. Auch unter geänderten Bedingungen traten sehr verwickelte Verhältnisse auf, die noch langen Studiums bedürfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2539—44. 25/7. [15/7.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Duyk, *Über die Hydrolyse von Hypochloriten.* Vf. bestimmte in Lagg. von Chlorkalk und von Natriumhypochlorit die freie unterchlorige S. durch Zusatz von Jodkalium und Titration mit Thiosulfat, das freie Alkali durch Titration mit Perezol als Indikator nach Zusatz von überschüssigem Thiosulfat. Er fand, dafs eine Chlorkalklsg., deren Gesamtgehalt an aktivem Chlor in 10 ccm 0,02162 g betrug, an freier unterchloriger S. als Cl 0,002485 g enthielt und an freier Base als CaO 0,0110 g. Nach Zusatz von 100 ccm W. betrug der Gehalt an freier unterchloriger S. 0,008697 und an freiem CaO 0,0137, nach weiterem Zusatz von 100 ccm W. 0,01629, resp. 0,0140. Ähnliche Resultate hatte die Unters. von Natriumhypochloritlsgg. (Bull. de l'Assoc. belg. des chim. **17**. 165—68. April.) BODLÄNDER.

August Becker, *Über die Darstellung von Argon mittels elektrischer Funken.* Das Argon wurde durch Überführung des Stickstoffs der Luft in Stickoxyde isoliert. Es ergab sich, dafs die B. der Stickoxyde um so besser erfolgt, je enger der Raum ist, in dem die Gase an den Funken vorbeigeführt werden, und je länger die Funken selbst sind, da die Menge der entstehenden Salpetersäure der Länge des Funkens proportional ist. Auch mufs die Geschwindigkeit des Gasstromes eine den Dimensionen des App. genau angepafste sein, so dafs weder viel unverbundener Stickstoff durch die Funkenstrecke hindurchgeht, noch eine Zers. der Stickstoffverbb. eintreten kann. Ferner mufs die Absorption der Stickstoffverbb. eine vollständige sein. Bei dem von dem Vf. beschriebenen und durch eine Zeichnung erläuterten App. diente als Stromquelle ein Öltransformator, dessen Sekundärpole bis zu 30000 Volt geben konnten. Wegen der Schwierigkeit der Isolation empfahl es sich, den Funken durch Hintereinanderschaltung in vier Einzelfunken zu zerlegen. Es wurden in der Stunde 8 l eines Gemisches aus gleichen Teilen Luft und Sauerstoff zur Absorption gebracht. (Z. f. Elektrochemie **9**. 600—2. 23/7. Kiel.) BODLÄNDER.

A. Seyewetz und **P. Trawitz**, *Einwirkung des Ammoniumpersulfats auf die Metalloxyde.* Ammoniumpersulfat reagiert auf die Metalloxyde in anderer Weise, wie H_2O_2. Bei den niederen Oxyden tritt entweder Entw. von NH_3 u. wahrscheinlich B. des entsprechenden Persulfats ein, oder aber es entstehen Sesquioxyde oder Peroxyde. Die letztere Rk. bietet besonderes Interesse für die Darst. von gefälltem

Bleisuperoxyd. Bei den Sesquioxyden oder Peroxyden erfolgt entweder teilweise Oxydation des NH_3 unter Entw. von N und gleichzeitiger B. des Sulfats des betreffenden Oxyds, oder B. dieses Sulfats unter Abspaltung von O aus einem Teile des Persulfats, oder aber es vollziehen sich völlige Peroxydationen, wie z. B. bei den Chrom- und Manganhydraten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 130. [13/7.*].)

DÜSTERBEHN.

C. Engler, *Über Aktivierung des Sauerstoffs. VIII. Mitteilung: Autoxydation der Cerosalze und die indirekte Autoxydation.* Zwei Hauptfälle von Autoxydationen kann man unterscheiden. 1. Die direkte ist dadurch gekennzeichnet, daſs ein ungesättigter Körper *A* molekularen Sauerstoff unmittelbar addiert, ein Peroxyd $A_n(O_2)_m$ bildet. 2. Indirekt und nach OSTWALD gekoppelt verläuft die Rk., wenn der ungesättigte Körper *A* (Pseudautoxydator) bei seiner Absättigung Spaltstücke zurückläſst, die nun die Rolle des Autoxydators nach 1. übernehmen und als „indirekter Autoxydator" zu bezeichnen sind. Beispiele für 1. sind Oxydation der Alkalimetalle zu Peroxyden, für 2. die Vorgänge bei der Autoxydation ungesättigter Metallverbb. (Ferromanganosalze). Während JOB die Oxydation von Cerolsgg. in Kaliumcarbonat, wobei er das Prod. als $Ce_2O_3(CO_3)_3 \cdot 4K_2CO_3 \cdot 12H_2O$ isolieren konnte, ebenso wie BAUR zu 1. rechnete, tritt Vf. auf Grund experimenteller Arbeiten, die mit **Ginsberg** unternommen wurden, dafür ein, daſs man es mit 2. zu tun hat und das erste Prod. der Anlagerung von molekularem O_2 wie bei der Oxydation der Metalle H_2O_2 ist.

Experimenteller Teil. Die Absorptionsfl. enthielt eine 5%ige Cersalzlsg. verschiedener Herkunft und wurde unter geeigneten Vorsichtsmaſsregeln in den Bürettenapp. gebracht. Zur Kontrolle der Messungen liefen Parallelverss. ohne Cerosalz. Nach den ersten Ergebnissen mit dem Bürettenapp. ist das Verhältnis des absorbierten O : C = 1. Zu dem gleichen Resultate führte die Best. im zugeschmolzenen Kolben. Identische Verss. mit As_2O_3 als Acceptor änderten das Oxydationsverhältnis auch nicht. Kolorimetrisch konnte mit arseniger S. bewiesen werden, daſs das Verhältnis des aktiven (Peroxyd) zum Gesamt-O wie 1 : 2 ist.

Schluſsbemerkungen. 1. Von zwei Ceroresten wird nur 1 Mol. O absorbiert. — 2. Der absorbierte O ist „hälftig aktiviert". — 3. Das resultierende Peroxyd ist sekundäres Prod. u. seine B. die Folge der Einw. des bei der Autoxydation entstandenen H_2O_2. Die Rk. wird also wie nachstehend zu deuten sein:

$$Ce_2(CO_3)_3 + 2H_2O + \cdot O \cdot O \cdot = Ce_2(OH)_2(CO_3)_3 + H_2O_2.$$

Das ungesättigte Cerocarbonat wird sich mit OH beladen, u. der freigewordene H mit O_2 zu Peroxyd zusammentreten. Dann wird nach dem Schema:

$$Ce_2(CO_3)_3(OH)_2 + 2(H_2O_2) = Ce_2(CO_3)_3(O \cdot OH)_2 + [2H_2O] = H_2O + Ce_2(CO_3)_3(O)_2$$

anhydritisches Peroxyd entstehen. Dies wird möglicherweise durch hydrolytische Aufspaltung in K_2CO_3-Lsg. befähigt sein, die Hälfte des O abzugeben. In einer Anmerkung gibt Vf. eine Theorie des Auerstrumpfes. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2642—51. 25/7. [14/7.].)

MEUSSER.

Georges Charpy, *Über die Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Eisen und seine Oxyde.* Bezüglich der Einw. des CO auf das metallische Eisen hat sich Vf. auf Grund eigener zahlreicher Verss. der Ansicht von MARGUERITTE angeschlossen, wonach dieses Gas als Cementierungsmittel wirkt. Erhitzt man metallisches Fe in einem langsamen Strom von reinem CO, so tritt bereits bei 560° Carburierung des Fe unter gleichzeitiger Abscheidung von amorphem Kohlenstoff ein. Von 750° an hört letzteres so gut wie völlig auf. Oberhalb 900° nimmt die Carburierungsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht mehr merklich zu, indessen tritt eine Sättigung bei zweistündigem Erhitzen noch nicht ein, denn bei längerer Einw. des

CO kann man bis zur Abscheidung von Graphit in dem Fe gelangen. Wird der Stahl anstatt in einem CO-Strom in einer Atmosphäre mit begrenztem CO-Gehalt erhitzt, so ist die Carburierung beendigt, wenn der CO_2-Gehalt einen bestimmten Wert erreicht hat. Bezüglich der Einw. des CO auf die Oxyde des Fe stehen die Angaben miteinander im Widerspruch. Nach den Verss. des Vfs. wird Fe_2O_3 beim Erhitzen im CO-Strom innerhalb 200—1200° völlig zu metallischem, mehr oder weniger carburiertem Fe reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 120—22. [13/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Recoura, *Verbindung des Ferrisulfats mit Schwefelsäure.* Wie das Chromsulfat verbindet sich auch das Ferrisulfat mit H_2SO_4 zu einer komplexen S. Während das Chromsulfat sich je nach den Versuchsbedingungen mit 1, 2 oder 3 Mol. H_2SO_4 verbindet, bildet das Ferrisulfat nur eine einzige Verb., die *Ferrischwefelsäure*, $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$. Diese komplexe S. scheidet sich nach einiger Zeit unter Entfärbung der Fl. als weifses Pulver ab, wenn man eine Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ (1 Mol.) in 500 g W. mit etwa 3 Mol. konz. H_2SO_4 versetzt. Verwendet man über 40 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. Sulfat, so fällt ein Hydrat mit 3 Mol., anstatt 8 Mol. W. aus. Die Ferrischwefelsäure ist in W. ll. mit blafsgelber Farbe, zerfällt aber dabei im Gegensatz zur korrespondierenden Chromverb. augenblicklich in Ferrisulfat u. H_2SO_4. Es verhalten sich also die komplexen Verbb. des Fe wie die des Al. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 118—20. [13/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Werner und **N. Goslings**, *Über Carbonatopentamminkobaltsalze.* Die Koordinationszahl bestimmt die Anzahl Atome, die in direkter Bindung mit dem Zentrumatom stehen. Jedes Atom besetzt aber unabhängig von seiner Valenz nur eine Koordinationsstelle. Im Gegensatz hierzu können mehrwertige aus verschiedenen Atomen bestehende Radikale oder Gruppen eine entsprechende Zahl solcher Stellen ausfüllen, indem man sich vorstellt, dafs in diesem Falle die Valenzen nicht an demselben, sondern an verschiedenen, räumlich getrennten Atomen zur Absättigung gelangen. Dies ist der Fall bei CO_3-Kohlensäurerest oder Oxalsäurerest etc. Wie in den Diacidotetramminsalzen durch NH_3 ein Säurerest in indirekte Bindung zum Zentrumatom verwiesen werden kann, so auch hier:

$$X[(NH_3)_4Co{<}{}^{X}_{X} + NH_3 = X[(NH_3)_4Co{<}{}^{(NH_3)X}_{X} \text{ und}$$

$$X[(NH_3)_4Co{<}{}^{O}_{O}{>}CO + NH_3 = X[(NH_3)_4Co{<}{}^{NH_3 \cdot O}_{O}{>}CO].$$

Der zweiwertige Säurerest ist natürlich nicht dissociationsfähig, wird jedoch hier durch verd. SS. als CO_2 abgespalten. Carbonatotetramminsalze sind von VORTMANN u. BLASBERG entdeckt, *Carbonatopentamminsalze* ebenfalls, aber als *Nitrate*, resp. *Sulfatodiammincarbonate* beschrieben worden. Neu gewonnen wurde *Carbonatopentamminkobaltbromid*, $\left[Co{<}{}^{(NH_3)_5}_{CO_3}\right]Br + 1H_2O$ aus dem entsprechenden Nitrat durch KBr. Es bildet ein dunkelrotes Kristallpulver oder quadratische sll. Kristalle. — *Carbonatopentamminkobaltjodid*, $\left[Co{<}{}^{CO_3}_{(NH_3)_5}\right]J + H_2O$. B. wie das vorige mit KJ. Rote, in W. sll. Tafeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2378—82. 25/7. [Juni.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Hanriot, *Über das sogenannte kolloidale Silber.* Wie Vf. kürzlich (S. 280) gezeigt hat, entwickelt das Collargol u. das kolloidale Silber von LEA-SCHNEIDER beim Erhitzen CO_2 und H. Um die Entstehung dieses H aufzuklären, hat Vf. ein kolloidales Ag dargestellt, dessen Fremdsubstanz keine reduzierenden Eigenschaften besitzt, und zu diesem Zweck das Verf. von KÜSPERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**.

2815 u. 4066; C. **1902**. II. 983; **1903**. I. 70) — Reduktion des $AgNO_3$ durch Formaldehyd in Ggw. eines Überschusses von Wasserglas — benutzt. Eine Lsg. von 15 g K_2SiO_3 in 150 ccm W. versetzt man nacheinander mit 6 ccm Formol u. 6 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg., gibt zur gelbbraunen Fl. Essigsäure, ohne sie jedoch anzusäuern, wäscht das entstehende gelatinöse Gemisch von Silicargolsäure und überschüssiger Kieselsäure mit W., bis das Waschwasser keine reduzierenden Eigenschaften mehr zeigt, entfernt den Kieselsäureüberschuſs durch konz. K_2CO_3-Lsg., wäscht den pulverförmig gewordenen Nd. von *Silicargolsäure* nochmals mit W. u. trocknet ihn an der Luft. Braunes Pulver, unl. in W., swl. in NH_3, sll. in Ätzalkalien; diese Lsgg. werden durch Metallsalze und die schwächsten SS., wie Kieselsäure, wieder gefällt. Ein durch Auflösen in Kalilauge u. Wiederausfällen der Lsg. durch CO_2 gereinigtes Präparat enthielt 12,82% W., 66,93% SiO_2, 14,43% Ag, 3,83% KOH und 1,71% $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Es wurden übrigens auch Präparate mit höherem Ag-Gehalt (17%) erhalten. Durch konz. Kalilauge wird die Silicargolsäure zers., durch verd. SS. nur langsam angegriffen. Beim Erhitzen im Vakuum entwickelt auch dieses kolloidale Ag CO_2 u. H im Verhältnis von $Ag_{12}H_2$. Aufserdem verbrauchte die Silicargolsäure in der Kälte etwa $^1/_6$ Jodlsg. mehr, als dem Ag-Gehalt entsprach.

Die vom Vf. bisher untersuchten Arten von kolloidalem Ag stellen demnach chemische Körper dar, die sich nicht nur durch ihre Eigenschaften, sondern auch durch ihre Zus. voneinander unterscheiden. Es ist Grund zur Annahme vorhanden, dafs die Eiweifssubstanz im Collargol, das Eisenoxyd im Leaschen kolloidalen Ag und die Kieselsäure im Silicargol keine Verunreinigungen sind, sondern einen wesentlichen Bestandteil des Moleküls bilden, und zwar nicht allein deshalb, weil es unmöglich erscheint, diese Bestandteile zu entfernen, ohne zugleich das kolloidale Ag zu zerstören, sondern auch deshalb, weil sie ihre gewöhnlichen Rkk. und Löslichkeiten verloren haben. Alle diese Arten von kolloidalem Ag entwickeln beim Erhitzen im Vakuum CO_2 und H und besitzen ein gröfseres Reduktionsvermögen, als dem in ihnen enthaltenen Ag zukommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 122—24. [13/7.*].) Düsterbehn.

Gustave Gin, *Die elektrolytische Darstellung von Vanadin und seiner Verbindungen.* Vanadintrioxyd ist ein sehr guter Leiter, es setzt sich mit Fluor bei Ggw. von Kohle leicht in das Fluorid um: $V_2O_3 + 6F + 3C = 2VF_3 + 3CO$. Das Vanadinfluorid wird weiter in Fluor und Vanadin zerlegt, letzteres verbindet sich mit dem Eisen der Kathode.

Der Prozefs gestaltet sich so, dafs man V_2O_3, welches aus V_2O_5 durch Glühen mit Kohle erhalten wird, mit Retortenkohle u. Harz gut vermischt, fein zerpulvert u. unter hydraulischem Druck zu Stäben formt, ähnlich wie die Kohle für Bogenlampen. Die unter Luftabschluſs in Öfen stark erhitzten Stäbe dienen als Anode, während die Kathode von Stahl hergestellt wird. Zur Verwendung kommen ferner Eisenfluorid und Fluorcalcium. Da etwas Fluor durch B. von CF_4 verloren geht, ist Eisenfluorid zeitweise nachzugeben. Verwendet man als Kathode andere Metalle, so erhält man deren Vanadinlegierungen. (Chem. News **88**. 38. 24/7. Vortrag der Sektion X. des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin.) Woy.

Organische Chemie.

G. Fels, *Kristallographische Untersuchungen einiger Benzolverbindungen.* 1. *o-p-Dibromanilin*, $C_6H_2(NH_2)^1 \cdot Br_2^{2,4}$. F. 80°. D. 2,260. Rhombisch, kurz prismatisch, 1,3819 : 1 : 0,5026. Sehr starke Doppelbrechung, unvollkommene Spaltbarkeit nach (010). — 2. *o-p-Dichloranilin*, $C_6H_3(NH_2)^1 \cdot Cl_2^{2,4}$. F. 61—62°. D. 1,567. Dicke,

rhombische Prismen, 1,4487 : 1 : ?. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (010). — 3. *o-p-Dijodanilin*, $C_6H_3(NH_2)^1 \cdot J_2^{2,4}$. F. 95—96°. D. 2,748. Rhombisch, 1,2821 : 1 : 0,5236. Sehr starke Doppelbrechung, unvollkommene Spaltbarkeit nach (010). — 4. *s-Trichloranilin* + *Acetylchlorid*, $x\,C_6H_2(NH_2)^1 \cdot Cl_3^{2,4,6} + y\,C_2H_3O \cdot Cl$. F. 80—81°. Farblose, trikline, dicke Tafeln oder Prismen, 0,734 25 : 1 : 0,4684, bc = 94° 13,5′, ac = 90° 26′, ab = 107° 53,5′. — 5. *s-Tribromanilin* + *Acetylchlorid*, F. 128—129°. D. 2,131. Rhombische Tafeln oder dicke Prismen (0,830 46 : 1 : 0,524 64). Sehr unvollkommene Spaltbarkeit nach (110). — 6. *s-Tribromanilin* + *Acetylchlorid*. F. 128,5—129,5°. Monokline, bald dicke, bald dünne Prismen (1,6831 : 1 : 0,4899, ac = 105° 33,5′. Aus der Lsg. schieden sich bei Luftzutritt nach einigen Tagen die rhombischen Kristalle der vorigen Verb. ab. Die durch A.-Dämpfe getrübten Kristalle hatten D. 2,11, stehen also auch darin der vorigen Verb. nahe, so daſs locker gebundenes Acetylchlorid die monokline Verb. wohl lediglich von der rhombischen unterscheidet. — 7. *Acetyl-p-bromanilin* (*p-Bromacetanilid*), $C_6H_4Br^4(NH \cdot C_2{}^1H_3O)$. F. 167—168°. D. 1,717. Bereits von MÜGGE gemessen. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach ($\bar{3}01$), unvollkommene nach (100). Sehr starke Doppelbrechung. Nicht isomorph dem Acetyl-p-chloranilin. — 8. *Acetyl-o-p-dichloranilin*, $C_6H_2(NH \cdot C_2{}^1H_3O) \cdot Cl_2^{2,4}$. F. 145—146°. D. 1,499. Monokline, kurze Prismen oder Pyramiden (1,6560 : 1 : 0,6767, ac = 101° 43,5′). Unvollkommene Spaltbarkeit nach ($\bar{1}01$). — 9. *Acetyl-p-nitro-o-o-dichloranilin*, $C_6H_2 \cdot (NH^1 \cdot C_2H_3O) \cdot (NO_2)^4 \cdot Cl_2^{2,6}$. F. 214 bis 215°. D. 1,605. Monokline, dünne Tafeln (0,694 84 : 1 : 0,260 95, ac = 96° 33,5′). Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (100). — 10. *α-Dibromchinon*, $C_6H_2O_2^{1,4} \cdot Br_2^{2,5}$. F. 188°. D. 2,436. Monokline, dicke Prismen, aber auch dünne Tafeln (1,0941 : 1 : 1,8229, ac = 92° 31′ 42″). Unvollkommene Spaltbarkeit nach (100), sehr starke Doppelbrechung. — 11. *Tribromchlorchinon*, $C_6ClBr_2(O_2)^{1,4}$. F. 302—303°. D. 2,66. Rhombische, dünne Tafeln (1,444 17 : 1 : 2,973 13). Vollkommene Spaltbarkeit nach (001). Mittelstarke Doppelbrechung. — 12. *Tetrachlorchinon* (*Chloranil*), $C_6Cl_4O_2^{1,4}$. F. 289°. D. 1,933. Aus Aceton rhombische, dünne Tafeln (1,5179 : 1 : 2,9658). — 13. *p-Dichlorhydrochinon*, $C_6H_2Cl_2^{2,5} \cdot (OH)_2^{1,4}$. F. 170°. D. 1,824. Rhombische, groſse, ziemlich dünne Tafeln (2,6709 : 1 : 2,3533). Vollkommene Spaltbarkeit nach (001), unvollkommen nach (010). Mittelstarke, positive Doppelbrechung. — 14. *Tribromchlorhydrochinon*, $C_6Br_3 \cdot Cl \cdot (OH)_2$. F. 239°. D. 2,715. Monokline Tafeln (2,969 53 : 1 : 2,799 94). Vollkommene Spaltbarkeit nach (001). Mittelstarke Doppelbrechung. — 15. *o-Chlorbenzoesäure*, $C_6H_4Cl^2 \cdot (COOH)^1$. F. 142°. D. 1,540. Rhombische, dünne Tafeln (0,6627 : 1 : 0,248 99). Vollkommene Spaltbarkeit nach (110). Starke Doppelbrechung. — 16. *m-Nitro-o-oxybenzosäure* (*m-Nitrosalicylsäure*), $C_6H_3 \cdot (COOH)^1 \cdot (OH)^2 \cdot (NO_2)^5$. F. 229—230°. D. 1,65. Schlecht entwickelte monokline Kristalle (0,9692 : 1 : 1,1067, ac = 92° 5′). Vollkommene Spaltbarkeit nach (010). Starke, positive Doppelbrechung. — 17. *Nitrobenzol-p-diazopiperidid*, $p\text{-}C_6H_4{<}^{NO_2}_{N=N-NC_5H_{10}}$. D. 1,305. Rhombische, dünne Tafeln (1,8801 : 1 : 1,907). Spröde. Sehr starke Doppelbrechung. (Z. Kristall. **37**. 461—90.) ETZOLD.

J. C. Blake, *Untersuchung einiger isomorpher Trithiocyanate*. Folgende tetragonale Salze wurden untersucht: $Cs_2Ag_2Ba(SCN)$ (c = 0,9063), $Cs_2Cu_2Ba(SCN)$ (c = 0,9183), $Cs_2Ag_2Sr(SCN)$ (c = 0,9165), $Cs_2Cu_2Sr(SCN)_7$ (c = 0,9158). Das optisch negative Material besitzt sowohl starke einfache wie starke Doppelbrechung. Treten schwerere Metalle an Stelle der leichteren, so wächst die einfache und die Doppelbrechung, gleiches gilt für die Pyramide. Daraus scheint man umgekehrt schlieſsen zu können, daſs Ähnlichkeit der Atomgewichte der basischen Komponenten die gesamte Brechung verringert u. die Pyramide abstumpft, während die Vertikal-

achse weder durch die chemischen, noch optischen Eigentümlichkeiten beeinflufst zu werden scheint. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 12—16.) ETZOLD.

Giacomo Ponzio, *Über die Konstitution der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe $RCHN_2O_4$.* (Vergl. J. pr. Chem. [2] **66**. 478; C. **1903**. I. 498.) Die K-Salze dieser Verbb. liefern mit W. NH_3, KNO_2 und die K-Salze der entsprechenden SS. R·COOH. Aus dieser u. den früher mitgeteilten (Gaz. chim. ital. **31**. II. 133; **32**. I. 461; C. **1901**. II. 1008; **1902**. II. 185) Tatsachen folgert Vf., dafs die primären Dinitrokohlenwasserstoffe enthalten: a) eine einzige Nitrogruppe, bestimmbar mit einer Zinnchlorürlsg., b) ein einziges Atom N, direkt an C gebunden, wie aus der B. der bei der Reduktion entstehenden primären Amine hervorgeht, c) ein Atom O, direkt an C gebunden, wie aus der B. von Aldehyden bei Einw. von Wärme, bezw. von SS. bei Einw. von Mineralsäuren hervorgeht, und d) eine Oximgruppe >NOH, woraus sich die B. von NH_3 bei Einw. von W. erklärt. Die primären Dinitrokohlenwasserstoffe sind danach als *Nitrohydroxamsäuren* der Formel $RCH(ONO_2):NOH$ aufzufassen. — *Dinitropropankalium*, $CH_3CH_2CKN_2O_4$, ergab (5 g) bei einstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr mit 10 ccm destilliertem W. auf 105—110° ergab 0,1 g NH_4Cl, 0,5 g KNO_2 und 1,8 g Kaliumpropionat. Analog lieferte *Dinitrobutankalium*, $CH_3(CH_2)_2CKN_2O_4$ (5 g), 0,2 g NH_4Cl, 0,8 g KNO_2 und 1,7 g Kaliumbutyrat. Ganz entsprechend verhält sich auch *Dinitrononankalium*, $CH_3(CH_2)_7CKN_2O_4$. (Gaz. chim. ital. **33**. I. 412—16. 9/7. 1903. [Dezbr. 1902.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

P. Lemoult, *Über das Dibromacetylen: Reinigung, Kryoskopie, Analyse.* (Forts. von S. 102.) Vf. hat das *Dibromacetylen* dadurch gereinigt, dafs er es gleich bei der Darst. im N-Strom fraktioniert destillierte; Kp. 76—77°. Die Resultate der Molekulargewichts- u. Brombestst. (in Eg.-Lsg.) stimmten auf die Formel CBr : CBr. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 55—56. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault und **G. Blanc**, *Darstellung der primären Alkohole aus den korrespondierenden Säuren.* Das kürzlich (S. 418) von den Vff. aufgefundene Verf. läfst sich sowohl bei den SS. mit kleinem, wie bei denen mit höherem Molekulargewicht anwenden, jedoch treten in dem einen, wie in dem anderen Falle ziemlich erhebliche experimentelle Schwierigkeiten auf. — Erhalten wurde *Äthylalkohol* aus Essigsäureamylester, Na und Amylalkohol, ferner *n. Butylalkohol*, Kp. 116°, aus Buttersäuremethylester, *Dekanol-1*, Kp_{12}. 120°, aus Caprinsäuremethylester, *Tetradekanol-1*, F. 38°, Kp_{10}. 160°, aus Myristinsäuremethylester, *Phenyläthylalkohol* aus Phenylessigsäureäthylester, *Hexahydrobenzylalkohol* aus Hexahydrobenzoesäureäthylester, Na u. absolutem A. Letzterer A. bildet eine nach Amylalkohol u. Minze riechende, ziemlich wenig bewegliche Fl., Kp_{11}. 82°; Phenylurethan, weifse Nadeln, F. 82°, wl. in PAe., ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Die Ester der Benzoesäure und ihrer Homologen, deren COOH-Gruppen direkt an den Kern gebunden sind, lassen sich nach dieser Methode, als die einzigen bis jetzt, nicht reduzieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 60—62. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

Bruno Possanner v. Ehrenthal, *Über das Chlorhydrin und Oxyd des Pentan-1,4-diols.* Unterwirft man *Acetopropylalkohol*, $CH_3·CO·CH_2·CH_2·CH_2OH$, der am besten durch Eintragen von Na-Acetessigester in sd. Äthylenbromid und Verseifen des resultierenden Brompropylacetessigesters, $CH_3·CO·CH(CO_2C_2H_5)·CH_2·CH_2Br$, mit Hilfe von HCl gewonnen wird, der Reduktion mittels Na-Amalgams, so erhält man das schon bekannte *Pentan-1,4-diol*, $CH_3·CHOH·CH_2·CH_2·CH_2OH$, Kp_{16}. 123 bis 126°; durch Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge HCl (D. 1,19) wird dieser Glykol verwandelt in *1,4-Pentylenchlorhydrin*, $C_5H_{11}OCl = CH_3·CHOH·CH_2·CH_2·$

CH_2Cl oder $CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, wasserhelle, angenehm äther. riechende Fl. vom Kp_{12}. 70—80°. Bei der Dest. des Chlorhydrins mit Ätzkali entsteht das auch aus Pentan-1,4-diol durch Erhitzen mit W. oder 60%ig. H_2SO_4 (vergl. Hochstetter und Froebe, Monatshefte f. Chemie **23**. 1075; C. **1903**. I. 384) direkt zu gewinnende *γ-Pentylenoxyd*, $CH_2 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O}$, wasserhelle, angenehm äth. riechende Fl., Kp. 77—79°. (Monatshefte f. Chemie **24**. 351—56. 17/7. [7/5.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. von Ad. Lieben.) Henle.

H. Cousin, *Über die Fettsäuren des Eierlecithins.* Im Verlaufe seiner Arbeit, die zu dem Zwecke unternommen war, das Mengenverhältnis der 3 Fettsäuren — Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure — im Lecithin festzustellen, konstatierte Vf., daſs auſser diesen 3 SS. noch eine vierte, die *Linolsäure*, im Eierlecithin enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 68—70. [6/7.*].) Düsterbehn.

J. Tarbouriech, *Darstellung der sekundären Amide.* Die Methode von A. Gautier (C. r. d. l'Acad. des sciences **67**. 1255) — Einw. der SS. auf die korrespondierenden Nitrile — gibt um so schlechtere Ausbeuten, je höher der Kohlenstoffgehalt der S. steigt. Die Einw. der Säurechloride auf die primären Amide liefert dagegen bessere Ausbeuten bei niedrigerer Temperatur u. ermöglicht auch die Darst. a. sekundärer Amide. — *n. Dibutyramid*, durch 4stündiges Erhitzen von 13,8 g Buttersäurenitril mit 17,6 g Buttersäure im Rohr auf 205° oder durch 6stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Butyramid und Buttersäurechlorid im Rohr auf 120—130°, Kristalle aus A., F. 107°. Im letzteren Falle entsteht gleichzeitig eine geringe Menge Tributyramid: $2C_4H_7ONH_2 + C_4H_7OCl = NH_4Cl + (C_4H_7O)_3N$, u. durch die wasserentziehende Wirkung des Säurechlorids auf das Amid etwas Nitril. — *Diisobutyramid*, nach Methode II. bei 110—115°, farblose Kristalle, F. 173—174°, fast unl. in k., leichter in h. W. u. A., ll. in Ä. — *Diisovaleramid*, nach Methode I. durch 30stündiges Erhitzen im Rohr auf 240—250°, nach Methode II. unter den oben angegebenen n. Versuchsbedingungen, weiſse Nadeln, F. 94°. — *n. Divaleramid*, weiſse Kristallm., F. 100°, sl. in sd. A., ll. in Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 128—29. [13/7.*].) Düsterbehn.

William J. Pope u. **Stanley J. Peachy**, *Eine neue Klasse organischer Zinnverbindungen, die Halogen enthalten.* Die meisten der bisher beschriebenen organischen Zinnverbb. können als Derivate des hypothetischen Stannimethans, SnH_4, aufgefaſst werden, und dementsprechend können die einfachen Typen der bekannten Alkyl und Halogen enthaltenden organischen Zinnverbb. bezeichnet werden als: Tetraalkylstannimethane, $Sn(CH_3)_4$, Trialkylstannimethylhalogenide, $Sn(CH_3)_3J$, und Dialkylstannimethylenhalogenide, $Sn(CH_3)_2J_2$. In Analogie mit dem C müſste es noch Verbb. vom Typus $Sn(CH_3)Hal_3$ geben. Es gelang Vff., diese Verbb. darzustellen, so daſs nun wie beim Methan auch beim hypothetischen Stannimethan sämtliche Verbindungsarten bekannt sind, die beim Ersatz des H durch Alkyl und Halogen entstehen können.

Jod wirkt auf Tetramethylstannimethan entsprechend der Gleichung:

$$Sn(CH_3)_4 + J_2 = Sn(CH_3)_3J + CH_3J$$

ein. Wird an Stelle von J_2 Stannijodid angewendet (7 Teile SnJ_4 und 2 Teile $Sn(CH_3)_4$ werden einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt), so verläuft die Rk. in analoger Weise: $Sn(CH_3)_4 + SnJ_4 = Sn(CH_3)_3J + Sn(CH_3)J_3$, und es wird *Methylstannijodoform*, $CH_3 \cdot SnJ_3$, gebildet. Strohgelbe, geruchlose, dem Jodoform sehr ähnliche Prismen oder lange Nadeln (aus Ä. oder Petroleum), F. 82—84°, verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° allmählich ohne Zers., all. in

A., Aceton, Bzl., unl. in k., l. in h. W. unter Zers. Bei Einw. von h. W. wird ebenso wie durch Einw. von 3 Mol. NaOH *Methylstannoxylsäure*, $CH_3 \cdot SnO \cdot OH$, gebildet, die zuerst von G. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1439) aus alkoh. Natriumstannitlsg. und CH_3J erhalten worden ist. D. 100 g $SnCl_2$ werden in möglichst wenig W. gel. und konz. NaOH bis zur Lsg. des zunächst entstehenden Nd. zugesetzt. Die Lsg. (300 ccm) wird mit 200 ccm absol. A. und 90 g CH_3J zwei Tage lang stehen gelassen, mit CO_2 gesättigt, filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Zersetzt sich langsam bei 120—130°. Unl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in sd. Eg. und sd. Ameisensäure. Aus der essigsauren Lsg. scheidet sich erst beim Kochen mit NH_3 die S. aus. Geht beim Kochen mit verd. KOH zum größten Teil, aber nie vollkommen in Lsg., beim Kochen mit stärkerer KOH entweicht Methan, es wird ein Sublimat von *Trimethylstannicarbinol*, $(CH_3)_3SnOH$, gebildet, und die Lsg. enthält *Dimethylstannimethylenoxyd*, $(CH_3)_2SnO$. Beim Schmelzen der S. mit KOH entweicht CH_4 u. $Sn(CH_3)_4$. Es finden demnach bei der Einw. von KOH folgende Umsetzungen statt:

1. $CH_3 \cdot SnO \cdot OH = CH_4 + SnO_2$
2. $2CH_3 \cdot SnO \cdot OH = (CH_3)_2SnO + SnO_2 + H_2O$
3. $3CH_3 \cdot SnO \cdot OH = (CH_3)_3Sn(OH) + 2SnO_2 + H_2O$
4. $4CH_3 \cdot SnO \cdot OH = (CH_3)_4Sn + 3SnO_2 + 2H_2O$

1. entspricht der B. von CH_4 beim Erhitzen von Natriumacetat mit Natronkalk, 2. der B. von Aceton beim Erhitzen von Calciumacetat, während den Rkk. 3. und 4. analoge Umsetzungen der Essigsäure nicht bekannt sind. Salze der Methylstannoxylsäure konnten nicht erhalten werden. Bei der Einw. von konz. HBr auf Methylstannoxylsäure wird *Methylstannibromoform*, $CH_3 \cdot SnBr_3$, gebildet. Lange, farblose Prismen (aus Petroleum), F. 50—55°, destilliert ohne Zers., raucht etwas an der Luft, klar l. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. Analog entsteht Methylstannijodoform, das, da Methylstannoxylsäure leicht erhalten werden kann, am besten aus dieser dargestellt wird. *Methylstannichloroform*, $CH_3 \cdot SnCl_3$, wird gebildet, wenn Methylstannoxylsäure entweder in einem Strome von trockenem HCl gelinde erwärmt oder mit PCl_3 behandelt wird. Lange, farblose Prismen (aus Petroleum), F. 105—107°, Kp. (unzers.) 179—180°. Raucht an der Luft, klar l. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. (Proc. Royal Soc. London **72**. 7—11. 8/7. [14/5.*] Manchester. Chem. Lab. Municipal School of Technology.) ALEXANDER.

L. Bouveault u. **A. Wahl**, *Über ein Verfahren zur stufenweisen Synthese der fetten Aldehyde.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1902**. II. 21.) Nachzutragen ist folgendes. Die Kondensation des Nitromethans mit Isovaleral zum *Nitroisohexanol* verläuft rasch, wenn man an Stelle des K_2CO_3 (HENRY, l. c.) 1 Mol. KOH in Form der 30%ig. wss. Lsg. als Kondensationsmittel verwendet. — *Isobutylacetaldoxim*, $C_6H_{13}ON$, Kp_{35}. 103°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 643—48. 5/7. Lab. organ. Chem. d. Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

C. Marie, *Einwirkung der unterphosphorigen Säure auf Diäthylketon u. Acetophenon.* Erhitzt man ein Gemisch von 3—4 Mol. Diäthylketon mit 1 Mol. unterphosphoriger S. etwa 20 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden u. destilliert sodann das überschüssige Keton im Vakuum bei 60—80° ab, so erhält man einen schwach gelb gefärbten Sirup, aus dem in üblicher Weise das Pb-Salz der gesuchten S., $[(C_2H_5)_2COPO_2H_2]_2Pb$, abgeschieden werden kann. Die durch Zers. des Pb-Salzes mit H_2S darstellbare freie S., $(C_2H_5)_2COPO_2H_2$, ist ein farbloser, selbst bei —20° nicht kristallisierender, in den organischen Lösungsmitteln l. Sirup. Durch Oxydation mittels Brom oder $HgCl_2$ geht diese S. in die Oxyphosphinsäure,

$(C_2H_5)_2COPO_2H_2$, über, F. 108°, l. in W., A., Aceton, Essigäther, unl. in Chlf. und Bzl., bildet ein unl. Ag- und Pb-Salz. — Aus Acetophenon und unterphosphoriger S. wurde auf analoge Weise das Pb-Salz, $(CH_3COC_6H_5PO_2H_2)_2Pb$, in W. swl. Kristallwärzchen, u. die S. $CH_3COC_6H_5PO_2H_2$, langsam zu einer strahligen Kristallmasse erstarrender Sirup, F. 70°, gewonnen. Durch Oxydation mittels $HgCl_2$ und Entfernen der gebildeten HCl durch schnelles Eindampfen im Vakuum bei 60° erhält man die Oxyphosphinsäure, $CH_3COC_6H_5PO_2H_2$, F. 170°, unl. in Chlf., ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Führt man die Oxydation durch Brom aus, so entsteht eine Verb. der Oxyphosphinsäure mit HBr, $CH_3COC_6H_5PO_2H_2 \cdot HBr$, F. 190°, die durch Ag_2O in die freie S. verwandelt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 124—25. [13/7.*].) DÜSTERBEHN.

J. Egoroff, *Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$. II. Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Crotonsäure, Isocrotonsäure und Crotonsäureäthylester.* (Vgl. S. 342.) Der letztere wurde nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3254; C. **96**. I. 429) dargestellt, in Ä. gelöst und unter Kühlung im Kältegemisch mit N_2O_4 gesättigt. Das Reaktionsprod. erwärmt sich jedoch beim Entfernen des Äthers so stark, daſs es in k. W. gegossen werden muſste, um gänzliche Zers. zu verhüten. Das hierbei erhaltene Öl hat Kp_4. 107—133° und ist, der Verbrennung zufolge, ein Gemisch des Nitrooxy- u. des Dinitroadditionsprod. Versucht man, dieselbe Arbeitsart für die Crotonsäure zu verwenden, so erhält man ein Reaktionsprod., das stets der Selbstzers. unterliegt. Beständiger ist dasselbe beim Arbeiten im CO_2-Strom. Es ist gleichfalls ein Gemisch des Dinitro- u. Nitrooxydationsprod. — Bessere Resultate erhält man bei der Verwendung von PAe. als Lösungsmittel. Es scheidet sich bei dieser Arbeitsart alsbald ein öliges, allmählich kristallisierendes Prod., die *Nitrooxybuttersäure*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHNO_2 \cdot COOH$, aus. F. 119—121°; ll. in A., Ä., Chlf., Essigester; wl. in PAe. — Das *Acetylderivat*, $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot COOH(NO_2 \cdot OCOCH_3)$, kann durch Erhitzen der S. mit Essigsäureanhydrid auf Wasserbadtemperatur erhalten werden. Es konnte nachgewiesen werden, daſs die Nitrooxybuttersäure sich kristallinisch aus dem sirupösen Reaktionsgemisch nur bei Ggw. einer gewissen Menge von Feuchtigkeit ausscheidet. Gibt man jedoch einige Tropfen W. hinzu, so tritt Oxydation und B. von Oxalsäure und Essigsäure ein.

Die Reduktion des Nitrooxybuttersäureesters zur Oxyamidosäure, behufs Feststellung der Konstitution, wurde mit Sn u. HCl vorgenommen. Nach Beendigung der Rk. entfernt man das Sn mit H_2S, das NH_4Cl durch Kochen mit PbO. Aus der Lsg. wird das letztere mit H_2S ausgefällt. Die gleichen Operationen werden zur Entfernung der letzten Halogenspuren mit Ag_2O wiederholt. Es resultiert eine *Amidooxybuttersäure*, $C_4H_9NO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$, die ihr Kristallw. bei 100—103° verliert; F. 229—230° (Zers.), unl. in A., Chlf., Ä.; ll. in h. W. Das Ammoniumsalz hat F. 246° unter Zers.; es gibt mit $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $ZnSO_4$ keine Ndd. 1 Teil S. löst sich bei 14° in 2,8 Tln. W. Durch Lösen in HCl und Ausfällen mit A. und Ä. erhält man das HCl-Salz, $C_4H_9O_3 \cdot NH_2OH \cdot HCl$; F. 147—150°. Ein Chloroplatinat der S. lieſs sich nicht darstellen. Ein Vergleich der Säure mit der α-Oxy-β-amidobuttersäure von MELIKOFF führte zu keinem Resultat, da die letztere S. unzureichend beschrieben ist. Die Amidooxysäure wurde also, zur Aufklärung der Konstitution, nach E. FISCHER mit HJ und rotem P zur Amidosäure reduziert; dieselbe erwies sich als α-Amidobuttersäure und war identisch mit derjenigen von FRIEDEL und MACHUKA (LIEBIGs Ann. [Supplementb.] **2**. 73). Unterwirft man die Isocrotonsäure der Einw. von N_2O_4 unter den beschriebenen Bedingungen, so resultiert dieselbe Nitrooxybuttersäure, wie bei der Crotonsäure. Durch Reduktion des Einwirkungsprod. von N_2O_4 auf Isocrotonsäure mit Sn + HCl entsteht ebenfalls

dieselbe Amidoxybuttersäure vom F. 228—230°, wie oben. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 466—82. 15/7. Moskau. Lab. des Landwirtsch. Inst.) LUTZ.

J. Egoroff, *Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$. III. Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Methakrylsäure.* Zur Lsg. der Methakrylsäure in PAe. gießt man unter sorgfältiger Kühlung eine Lsg. von N_2O_4 in demselben Mittel. Die Rk. geht in gleicher Weise vor sich, wie bei der Crotonsäure beschrieben (vgl. vorsteh. Ref.). Der ausfallende Sirup kristallisiert nicht und ist ein Gemisch des Dinitro- und Oxynitroderivats. Reduziert man dieses Prod. mit Sn und HCl, so entsteht eine Amidooxymethylpropionsäure vom F. 276° (Zers.), welcher der Vf. die Formel $CH_2 \cdot NH_2 \cdot C(OH)CH_3 \cdot COOH$ gibt. Das HCl-Salz hat einen F. 132—134°. — Das Platinchlorid, $(C_4H_9O_4 \cdot NH_2OHHCl)_2PtCl_4$, kristallisiert in großen Tafeln vom F. 199—200°. Zur Ermittlung der Konstitution wurde die Säure mit JH und P reduziert und hierbei eine nicht kristallisierende, stickstoffhaltige M. erhalten. Da die α-Methylamidopropionsäure gut kristallisiert, so konnte auf eine bisher nicht dargestellte β-Amidosäure geschlossen werden. Dieser Schluß wurde durch das positive Resultat der BAMBERGERschen Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 710; C. **1903**. I. 818) auf die $-CH_2 \cdot NH_2$-Gruppe unterstützt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 482—88. 15/7. Moskau. Lab. d. Landwirtsch. Inst.) LUTZ.

W. Jaworski, *Synthese von Säuren der β-Oxyhydrosorbin- und der Sorbinreihe.* I. Durch die Arbeiten von DÖBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2140; C. **1900**. II. 426) ist die Struktur der Sorbinsäure und einiger Homologen derselben aufgeklärt worden, indem ihre Synthese aus Crotonaldehyd und Malonsäure in Ggw. von Pyridin gelang. Zu dem gleichen Ziel kann man mit Hilfe der REFORMATZKIschen Synthese gelangen; hierbei würden noch als Zwischenprodd. Oxyhydrosorbinsäuren — eine neue Klasse von Verbb. — resultieren. Auch hinsichtlich der Parasorbinsäure von HOFMANN (LIEBIGs Ann. **110**. 129) würde die Entscheidung getroffen werden können, ob sie die Formel eines β-Laktons besitzt.

Zu den Synthesen wurden Crotonaldehyd einerseits und Bromessigsäureester, Brompropionsäureester, normaler Brombuttersäure- und Isobrombuttersäureester verwandt. Die Reaktionsbedingungen sind in den 4 Fällen fast gleich: Molekulare Mengen des Aldehyds und des Esters werden in kleinen Portionen und unter sorgfältiger Kühlung auf Zink gegossen. Nach 20 Stunden hört man mit dem Kühlen auf und überläßt das Gemisch etwa 3—4 Tage sich selbst. Man zersetzt hierauf mit wss. Ä. u. löst das ausgeschiedene Zinkhydroxyd in schwacher H_2SO_4. Nach dem Verdampfen des Ä. hinterbleibt der Ester als Sirup. Die Rkk. lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$1.\ RR_1CBr \cdot COOC_2H_5 + CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHO + Zn = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(OZnBr) \cdot CRR_1 \cdot COOC_2H_5;$$

$$2.\ CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(OZnBr) \cdot CRR_1COOC_2H_5 + H_2O = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CRR_1 \cdot COOC_2H_5 + Zn(OH)Br.$$

Einwirkung eines Gemisches von Crotonaldehyd und Bromessigester auf Zink (Synthese der β-Oxyhydrosorbin- und der Sorbinsäure). Der Ester wird in einer Ausbeute von 80% der Theorie erhalten. Destilliert man das Rohprod. bei gewöhnlichem Druck, so tritt Wassabspaltung ein, u. man erhält nach dem Verseifen Sorbinsäure. Destilliert man im Vakuum, so resultiert der *β-Oxyhydrosorbinsäureester*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_2. 100°. Die refraktometrische Unters. weist auf eine doppelte Bindung. Der reine Ester kann leicht durch Kochen mit W. oder Schütteln mit Barythydrat verseift werden. Die

β-Oxyhydrosorbinsäure kann am besten aus dem Bariumsalz, $Ba(C_6H_9O_3)_2$, dargestellt werden. Dichtes Öl mit charakteristischem Teergeruch; ll. in A., Ä., unl. in W. und PAe. Der Ester und die Oxyhydrosäure können leicht und unter den verschiedensten Bedingungen in *Sorbinsäure*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, übergehen. Die beste Ausbeute (95%) erhält man beim zweistündigen Kochen des Oxyhydrosorbinsäureesters mit 30%iger Bariumhydrat- oder 10%iger Natriumhydratlsg. — $KC_6H_7O_3$; glänzende, in A. u. W. ll. Schuppen. — $Ba(C_6H_7O_3)_2$; in W. unl. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 264—76. 10/5. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

W. Jaworski, *Synthese von Säuren der β-Oxyhydrosorbin- und der Sorbinreihe. II. Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Crotonaldehyd und β-Brompropionsäureester.* Bei Ausführung dieser Rk. ist auf besonders sorgfältige Kühlung zu achten. Der *α-Methyl-β-oxysorbinsäureester*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, ist eine bewegliche Fl. vom Kp_{15}. 110—112°. Ausbeute 32%. Der Ester läfst sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln mit Barytlsg. verseifen. Aus dem Bariumsalz gewinnt man die freie *α-Methyl-β-oxysorbinsäure*; Sirup. Ausbeute an reiner S. 35%. — $KC_7H_{11}O_3 + 1^1/_2H_2O$; verliert das W. bei 125°. — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2 + 3^1/_2H_2O$, weifse, unter sd. W. schm. Wärzchen. Verlieren bei 125° das W. Ll. in W.

Die S. spaltet schwieriger W. ab als ihr niedrigeres Homologe. Erhitzen der Oxysäure mit 20%iger Lsg. von NaOH im Einschmelzrohr 14 Stdn. bei 170—180° oder Kochen mit 20%iger H_2SO_4 führt zum Ziel (70% Ausbeute). Die gewonnene *α-Methylsorbinsäure*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$, bildet dünne Nädelchen vom F. 90—92°; ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in W. und PAe. Die Kristalle gehen bei längerem Stehen im Exsikkator in eine klebrige, gelbe M. über. — $Cu(C_7H_9O_3)_2$; grünes Pulver. — $AgC_7H_9O_3$; weifses, bei 100° zers. Pulver.

Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Crotonaldehyd und n-Brombuttersäure. Die Rk. geht weniger heftig vor sich als beim vorhergehenden Ester. Aus dem Zinkbromalkoholat des Oxyesters erhält man nach der Zers. den rohen Oxyester in theoretischer Ausbeute. Der *α-Äthyl-β-oxyhydrosorbinsäureester*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot C_2H_5 \cdot COOC_2H_5$, hat einen Kp_{15}. 128—130° (37—50% Ausbeute). Er läfst sich in der Kälte mit 20%iger Barythydratlsg. vollständig verseifen. Die *α-Äthyl-β-oxyhydrosorbinsäure* ist ein Sirup; Teergeruch; ll. in A., Ä.; unl. in W. und PAe. — $AgC_9H_{13}O_3$; leicht zers.

Diese S. verliert beim Kochen mit 20%iger H_2SO_4 1 Mol. W. unter B. von *α-Äthylsorbinsäure*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot COOH$, vom F. 75—77°; ll. in A., Ä.; wl. in W. Geht beim Stehen im Exsikkator in einen klebrigen Sirup über. — $Cu(C_8H_{11}O_2)_2$; grünes, unl. Pulver. — $AgC_8H_{11}O_2$; weifses Pulver. Bei der B. von α-Äthylsorbinsäure u. α-Methylsorbinsäure entsteht als Nebenprod. ein KW-stoff; mit Br erhält man aus demselben ein kristallinisches Bromid. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 277—84. 10/5. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

W. Jaworski, *Synthese von Säuren der β-Oxysorbin- und der Sorbinreihe. III. Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Crotonaldehyd und Bromisobuttersäureester.* Die Rk. geht in gleicher Weise vor sich, wie bei der Darst. von α-Äthyl-β-oxysorbinsäureester beschrieben worden (vergl. vorst. Ref.). Der derart dargestellte *α,α-Dimethyl-β-oxysorbinsäureester*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, hat Kp_{17}. 118—120°. Er wird durch Barythydratlsg. leicht verseift. Die *α,α-Dimethyl-β-oxyhydrosorbinsäure* ist ein Sirup. $NaC_8H_{13}O_3Na + 5H_2O$; sechsseitige, in W. und A. ll. Täfelchen vom F. 110°. — $KC_8H_{13}O_3K + H_2O$; glänzende, in W. ll. Blätten. — $AgC_8H_{13}O_3$; weifses, in W. unl. Pulver; bei 100° beständig. Aus der vorstehenden S. läfst sich nicht die entsprechende Dimethylsorbinsäure unter

Wasserabspaltung darstellen. Das γ-Kohlenstoffatom gibt seinen Wasserstoff bei dieser Rk. nicht ab. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 285—92. 10/5. Kiew. Univ.-Laboratorium.) LUTZ.

C. S. Hudson, *Über die Multirotation des Milchzuckers.* Die wahrscheinlichste Erklärung für die Multirotation des Milchzuckers ist, daſs in der Lsg. sich ein Gleichgewicht zwischen dem Milchzuckerhydrat, $C_{12}H_{24}O_{12}$, und dem Milchzuckerlakton, $C_{12}H_{22}O_{11}$, allmählich herstellt:

$$C_{12}H_{24}O_{12} \rightleftarrows C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$$

Man gelangt zu gleichen Lsgg., wenn man von dem Hydrat oder von dem Lakton ausgeht. Die Änderung der Rotation des Hydrats mit der Zeit läſst sich, dieser Theorie entsprechend, durch die Gleichung einer Rk. erster Ordnung ausdrücken, in der die Konstante gleich der Summe der Konstanten k_1 und k für die Lakton- und für die Hydratbildung ist. Geht man von einer für das Hydrat stets gesättigt gehaltenen Lsg. aus, so erhält man ebenfalls eine Konstante einer Rk. erster Ordnung, die aber der Konstanten k_1 der Laktonbildung allein gleich ist. Aus beiden Zahlen, die experimentell sich als konstant erwiesen, erhält man auch k und damit die Gleichgewichtskonstante K, d. h. das Verhältnis der Menge des Laktons zur Menge des Hydrats im Gleichgewicht. Der Wert ist 11,4 : 7,1. Aus ihm ergibt sich, daſs die Drehung des Laktons 34° sein muſs. Tatsächlich wurden an frisch bereiteten Lsgg. Werte zwischen 35 und 39° gefunden. Der Theorie entsprechend ergab sich, daſs die Konstante der Geschwindigkeit für die Zunahme der Drehung des Laktons gleich ist der Geschwindigkeitskonstanten für die Abnahme der Drehung des Hydrats. (Z. physik. Ch. **44**. 487—94. 17/7. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) BODLÄNDER.

L. Maquenne, *Über den Rückgang des Stärkekleisters.* Wird ein homogener, anfangs durchscheinender Stärkekleister einige Tage in aseptischem Zustande aufbewahrt, so beobachtet man, daſs er allmählich undurchsichtig wird und schlieſslich kleine Klümpchen abzuscheiden beginnt. Diese Erscheinungen sind auf eine rein chemische Umwandlung der Stärke in die von BROWN und HÉRON beschriebene, durch Malzdiastase nicht mehr verzuckerbare *Amylocellulose* zurückzuführen. Nach 2 Wochen sind etwa 10% des Kleisters umgewandelt, ohne daſs der Rückgang damit sein Ende erreicht hätte. Die Geschwindigkeit der Umwandlung nimmt mit der Zeit ab; sie ist eine um so gröſsere, je weniger hoch die Stärke bei der Verkleisterung erhitzt worden ist. Dieser Rückgang des Stärkekleisters wird wahrscheinlich durch die Ggw. von Mineralstoffen beeinfluſst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 88—90. [6/7.].) DÜSTERBEHN.

C. Dieterici, *Die spezifischen Wärmen der Kohlensäure und des Isopentans.* Die spezifische Wärme der flüssigen Kohlensäure steigt von 0° bis 25° von 0,246 auf etwa 0,3. Oberhalb 25° wird die Best. unzuverlässig. Die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes ist bei 0° 0,15, bei 25° etwa 0,20. Die spezifische Wärme des flüssigen Isopentans steigt von 0,382 bei 0° mit wachsender Temperatur auf 0,7 in der Nähe der kritischen Temperatur von 187°. (Ann. d. Physik **12**. 154—85. 21/7. Hannover. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

Otto Schmidt, *Physikalisch-chemische Untersuchungen bei organischen Säureamiden (Konstitution der Nitrosoalkylurethane, der Säurcamide, des Anthranils, Siedepunktsregelmäſsigkeiten bei Säureamiden, Analogie der Formylamine und Nitrosamine).* I. In der vorliegenden Unters. will der Vf. einmal die Frage nach der Konstitution der freien Acylamine, die schon mannigfach bearbeitet, aber nicht endgültig entschieden ist, beantworten u. zweitens die Reaktionsfähigkeit des Acylrestes in den

Acylaminen prüfen. Hinsichtlich des ersten Punktes bestätigen des Vfs. physikalisch-chemische Forschungen die zuerst von CLAISEN vertretene Anschauung, daſs den Acylaminen normale Formulierung zukomme. Da es nicht möglich war, Monoacylamine von der Reaktionsfähigkeit der Acylanthranile aufzufinden, so wurden Diacylamine zum Studium gewählt. — II. Konstitution der Nitrosoalkylurethane. BRÜHL erteilt diesen Verbb. eine diazoartige Formulierung entsprechend dem Symbol $R\cdot(ROOC)\cdot N{=}N\cdot O$ auf Grund des hohen Refraktionswertes der Nitrosogruppe im *Nitrosoäthylurethan*. Der Vf. fand als Mittel von mehreren Verss. an *Nitrosomethyl-(äthyl)-carbaminsäuremethyl-(äthyl)-ester* $r_D NO = 5{,}829$, ein Wert, der mit dem von BRÜHL an Alkylnitriten gefundenen $r_D NO = 5{,}91$ völlig übereinstimmt. Danach sind also die Nitrosoalkylurethane wahre *Nitrosamine*. — III. Zur Konstitution der Säureamide. Zur Lsg. dieser Frage erwies sich die Best. der refraktometrischen Konstante r_D des Acyls nach folgender schematisch angedeuteter Methode als geeignet: $M_D\ C_4H_8\cdot NH\cdot COOC_2H_5 - [M_D\ C_4H_9NH_2 - r_DH] = r_D\ COOC_2H_5$. Nach der Tabelle des Originals ist die auf solche Weise berechnete Konstante der Formyl- und Carboxyäthylgruppe für primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische Acylamine annähernd gleich. Als Mittelwerte wurden in der aliphatischen Reihe gefunden:

in primären Acylaminen . .	r_D CHO	= 6,024	r_D $COOC_2H_5$	= 16,495
in sekundären Acylaminen .	„ „	= 6,278	„ „	= 16,560
in tertiären Acylaminen . .	„ „	= 5,844	„ „	= 16,472
während sich berechnet . .	„ „	= 5,839	„ „	= 16,728.

Aus der Übereinstimmung wird man allen dieselbe Konstitution zuerkennen müssen, u. da die tertiären nur normal konstituiert sein können, so erscheint die normale Formulierung auch für die primären und sekundären aliphatischen Acylamine als die gegebene. Für aromatische Acylamine weichen die Werte etwas ab:

In sekundären Acylaminen .	r_D CHO	= 6,151	r_D $COOC_2H_5$	= 17,117
In tertiären Acylaminen . .	„ „	= 5,279	„ „	= 15,706
Berechnet	„ „	= 5,839	„ „	= 16,728.

Indessen wird wegen der chemischen Rkk. auch für die aromatischen Acylamine die normale Form die wahrscheinlichste sein. — IV. Zur Konstitution des Anthranils glaubt der Vf., gestützt auf refraktometrische Messungen, die von ihm und ANSCHÜTZ vertretene Formulierung $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CO\\|\\NH\end{smallmatrix}$ gegenüber der BAMBERGERschen $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH\\|\\N\end{smallmatrix}{>}O$ aufrecht erhalten zu sollen. — V. Siedepunktsregelmäſsigkeiten bei Säureamiden. Ersetzt man in einem primären Acylamin ein H der Amidogruppe durch CH_2, so fällt der Kp. um etwa 15°, Ersatz des H in der Imidgruppe eines sekundären Acylamins erniedrigt den Kp. um 30°, so daſs sich das letztere Wasserstoffatom ähnlich wie das typische der Hydroxylgruppe verhält, dessen Eliminierung unter Eintritt von Methyl einen Abfall des Kp. von ca. 50° zur Folge hat. Eine von BEKETOW und BERTHELOT aufgefundene Gesetzmäſsigkeit läſst sich dahin modifizieren, „daſs der Kp. eines tertiären aliphatischen Acylamins, das aus einem sekundären durch Ersatz des Imidwasserstoffatoms durch ein niedriges Alkyl entstanden ist, gleich der Summe der Kpp. von jenem u. entsprechenden Alkohol 100 ist.“ Mit AUWERS folgert Vf. aus seinen Unterss., daſs das am N gebundene H eines sekundären und primären Acylamins von ähnlichem Charakter wie das typische H des OH ist. — VI. Die Analogie zwischen Formylaminen und Nitrosaminen zeigt sich an den Kpp., refraktometrischen

Konstanten, Molekularvolumen, kristallographischen Eigenschaften und dem chemischen Verhalten.

Experimenteller Teil. Die Ergebnisse der physikalischen Messungen von Mono- und Diacylaminen müssen im Original nachgesehen werden. Dargestellt wurden: *Nitrosomethylcarbaminsäuremethylester*, Kp_{15}. 59—60°. — *Nitrosomethylurethan*, Kp_{15}. 65—65,5°. — *Nitrosoäthylurethan*, Kp_{15}. 69—70°. — *Nitroisobutyl- u. Nitroisoamylurethan*, lachsrote, nicht unzers. destillierbare Öle. — *Methylphenylcarbaminsäurechlorid*, aus Methylphenylurethan und $POCl_3$ bei 170°. — *Formyldiphenylharnstoff*, aus Phenylisocyanat und Formanilid, in Bzl. ll. Nadeln, F. 103—104°, wird durch HCl zu Diphenylharnstoff reduziert. — *Salzsaures Salz des Formanilids*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CHO \cdot HCl$, durch Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. von Formanilid in Xylol. — Durch Einw. von Methylisoformanilid auf Phenylhydrazin erhält man grofse, gelblichweifse, in h. A. ll. Blätter vom F. 109—109,5°. — Eine Titration des Isodiazobenzolkaliums und Formanilids kann mit $AgNO_3$ ausgeführt werden, wobei das Ende der Rk. bei Ggw. von Alkali an der durch Abscheidung von Ag_2O hervorgerufenen Braunfärbung kenntlich ist. Ähnliches Verhalten zeigen *Diazobenzol*, *Formanilid*, *Form-o-toluidid* und *p-Nitroformanilid*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2459—82. 25/7. [Juni.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Emil Abderhalden, *Darstellung von Harnstoff durch Oxydation von Eiweifs mit Permanganat nach A. Jolles.* Vf. hält trotz der Bestätigung von JOLLES' Angaben durch LANZER (vgl. C. **1903**. I. 1218) seine Zweifel an der Richtigkeit der JOLLESschen Befunde aufrecht. (Ztschr. physiol. Chem. **39**. 210—11. 31/7. [1/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

J. v. Braun und **F. Stechele**, *Über Thiuramsulfide und die Einwirkung von cyanwasserstoffsauren Salzen auf Disulfide.* Die Leichtigkeit, mit welcher einfach und doppelt am N substituierte dithiocarbaminsaure Salze durch Kondensation mit Halogenalkylen geschwefelte Urethane liefern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3368; C. **1902**. II. 1361), veranlafste die Vff. zu Verss., den gleichen Kondensationsvorgang auch für Halogencyanverbb. durchzuführen, um so zu Körpern zu gelangen, welche infolge der gleichzeitigen Anwesenheit des Thiourethan- und des Rhodankomplexes im Molekül Interesse beanspruchten. Die Rk. verläuft jedoch, wie das Experiment erwies, in anderer Richtung. Trägt man in die alkoh. Lsg. eines disubstituierten Dithiocarbamats 1 Mol. Brom-(oder Jod-)cyan ein, so findet momentan B. von Thiuramdisulfiden neben halogenwasserstoffsaurem u. cyanwasserstoffsaurem Amin statt; bei Anwendung von $^1/_2$ Mol. des Halogencyans entstehen dagegen Körper der allgemeinen Formel $S_2C(NR_2)_2$, deren von den Vff. vermutete Konstitution als Thiurammonosulfide sich synthetisch (durch Einw. von dithiocarbaminsauren Salzen auf Thiocarbaminchloride) beweisen liefs. Die beiden Rkk. stehen in einem innigen Zusammenhang; vereinigt man nämlich die alkoh. Lsg. des Dithiocarbamats und des Halogencyans ($^1/_2$ Mol.) unter guter Kühlung, so entsteht zunächst lediglich das dem Dithiocarbamat entsprechende Disulfid; läfst man dieses mit der Fl. in Berührung, so erfolgt schon in der Kälte eine langsame, beim Erhitzen sich erheblich beschleunigende Veränderung, indem das farblose Disulfid in das tiefgelbe Monosulfid übergeht. Die erste Rk. (B. des Disulfids) vollzieht sich nach der folgenden Gleichung, indem das Halogencyan direkt die Rolle eines Moleküls Halogen übernimmt:

$$\begin{matrix} CS\langle^{NR_2}_{SH\cdot NHR_2} \\ CS\langle^{SH\cdot NHR_2}_{NR_2} \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ CN \end{matrix} = \begin{matrix} S\cdot CS\cdot NR_2 \\ | \\ S\cdot CS\cdot NR_2 \end{matrix} + NR_2H\cdot HBr + NR_2H\cdot HCN.$$

Die der zweiten Reaktionsphase entsprechende B. des schwefelärmeren Monosulfids aus dem Disulfid kann nur durch die Anwesenheit des in der Fl. enthaltenen cyanwasserstoffsauren Salzes bedingt sein; denn 1. ließen sich beträchtliche Mengen an rhodanwasserstoffsaurem Salz nachweisen, 2. zeigte sich, daß Thiuramdisulfide überhaupt bei kurzem Erwärmen mit KCN unter gleichzeitiger B. von KSCN in die gelben Thiuramsulfide übergehen:

$$\begin{matrix} S\cdot CS\cdot NR_2 \\ | \\ S\cdot CS\cdot NR_2 \end{matrix} + CN\cdot Me = S\!\!<\!\!\begin{matrix} CS\cdot NR_2 \\ CS\cdot NR_2 \end{matrix} + CNSMe.$$

Von den an die letztere Rk. sich anreihenden Fragen über ihren Mechanismus u. ihre Ausdehnung auf andere Verbb. mit verketteten S-Atomen fand jene noch keine befriedigende Lösung, während in Bezug auf diese angestellte Verss. ergaben, daß bei keinem anderen Disulfid, wie z. B. Tetracarbamindisulfid (vgl. das vorhergehende Ref.), ein analoges Verhalten existiert.

Die Thiuramsulfide stellen die organischen Derivate des schon längere Zeit bekannten Thiuramsulfids, $S(CS\cdot NH_2)_2$, dar; ihre Darst. kann sowohl aus Thiuramdisulfiden, wie durch Einw. von Thiocarbaminchloriden auf dithiocarbaminsaure Salze geschehen; die erste Methode führt nur zu symmetrischen Gebilden, da nur symm. Thiuramdisulfide bekannt sind, die letztere dagegen gestattet eine größere Mannigfaltigkeit in den Kombinationen.

Isothiuramsulfide sind bis jetzt nur in einem Vertreter, $S[C(:N\cdot C_6H_5)\cdot S\cdot CH_3]_2$, bekannt geworden; die Verb. ist auffallenderweise farblos, während die normalen Verbb. prachtvoll gelb gefärbt sind. In chemischer Beziehung sind die Thiuramsulfide neutrale Verbb., unl. in W., ll. in A. Ihre FF. liegen tiefer als die der entsprechenden Disulfide; gegen SS. sind sie beständig, durch Alkalien werden sie leicht zers. Mit wasserfreien primären Aminen reagieren sie lebhaft; die Rk. verläuft anscheinend in mehreren Phasen und führt schließlich zu dialkylierten Sulfoharnstoffen.

Experimentelles. Dimethyl- und Diäthylthiuramdisulfid erleiden schon beim schwachen Erwärmen mit KCN eine vollständige Zers.; Tetramethylthiuramdisulfid geht beim kurzen Erwärmen mit wss.-alkoh. KCN in Lsg.; aus der gefärbten Lsg. scheidet sich in fast theoretischer Ausbeute das *Tetramethylthiuramsulfid*, $S[CS\cdot N(CH_3)_2]_2$, aus; entsteht auch aus dimethyldithiocarbaminsaurem Dimethylamin u. Bromcyan, bez. Dimethylthiocarbaminchlorid; das nach dem letzten Verf. erhaltene Prod. ist weniger rein; F. 104°; ll. in A., Chlf. und w. Ä., wl. in k. Ä.; ist gegen verd. SS. sehr beständig; Alkalien zers. es unter Dimethylaminbildung; beim Erwärmen mit Benzylamin entsteht Dibenzylthioharnstoff.

Dipiperidylthiuramsulfid, $S(CSNH\cdot C_5H_{10})_2$, durch Kochen von Dipiperidylthiuramdisulfid mit KCN; F. 120°; ähnelt der Methylverb. — *Dimethyldiphenylthiuramsulfid*, $C_{16}H_{16}N_2S_3$, entsteht glatt aus dem Disulfid, sowie durch Einw. von Methylphenylthiocarbaminchlorid auf das Salz $SC[N(CH_3)C_6H_5]\cdot SNH_4$ (DÉLÉPINE, Bull. Soc. Chim. Paris **27**. 807; C. **1902**. II. 349); liefert beim Kochen mit Anilin Diphenylsulfoharnstoff. — *Äthylphenylthiuramsulfid*, $C_{18}H_{20}N_2S_3$, F. 115°. — Das *unsymm. Dimethyläthylphenylthiuramsulfid*, $(CH_3)_2N\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$, entsteht durch Kondensation des Äthylphenylthiocarbaminchlorids mit dimethyldithiocarbaminsaurem Dimethylamin; F. 95°. — Wie aus den Zahlen hervorgeht, sinken die FF. mit zunehmender Größe des Alkylrestes; das aus Tetrapropylthiuramdisulfid erhaltene Monosulfid ist bereits ein Öl. — Läßt man auf methyldithiocarbaminsaures Methylamin Methylphenyl-, bez. Äthylphenylthiocarbaminchlorid einwirken, so entstehen gelbe Lsgg., aus denen sich durch W. ölige Verbb. der Formel $NHCH_3\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot NR\cdot C_6H_5$ abscheiden lassen; dieselben sind befähigt, Salze zu bilden u. in Form dieser Salze sich oxydieren, bez. alkylieren zu lassen. Behandelt

man sie in Na-Äthylatlsg. mit J, so erhält man unter Auftreten von Senfölgeruch beim Verdampfen der alkoh. Lsg. einen Rückstand, aus dem Methylphenyl-, bez. Äthylphenylthiuramdisulfid isoliert werden können. — Von Alkylierungsprodukten wurde die aus der Äthylverbindung und p-Nitrobenzylchlorid entstehende *Verbindung* $S<\begin{matrix}C(:NCH_3)\cdot S\cdot C_7H_6NO_2\\ CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5\end{matrix}$ näher untersucht; gelbrot gefärbt; F. 138°; ll. in heifsem A.

Von Isothiuramdisulfiden wurden auf ihr Verhalten gegen KCN N-Phenyl-S-methyl- und N-Phenyl-S-benzylisothiuramdisulfid untersucht; sie reagieren beide lebhaft damit; aus ersterem erhält man in geringer Menge das *N-Phenyl-S-methylthiuramsulfid* der Formel $S[C(:NC_6H_5)\cdot S\cdot CH_3]_2$; weifse Kristalle aus verd. A.; F. 84—85°. — Die Benzylverb. lieferte dagegen kein reines Produkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2275—85. 11/7. [8/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) Hönigsb.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der Thiuramdisulfide und Isothiuramdisulfide.* II. Vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 817; C. **1902**. I. 711) berichtete Vf., dafs dialkylierte Thiuramdisulfide, $[R\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot]_2$, mit alkoh. Kali Salze von der Formel $[NaS\cdot C(:NR)\cdot S\cdot]_2$ bilden, die durch Kondensation mit Halogenalkylen zu Verbb. von der allgemeinen Formel $[(R\cdot N:)(RS)C\cdot S\cdot]_2$ als Isothiuramdisulfide bezeichnet, zusammentreten; zu diesen Isoverbb. kann man auch, wie Vf. damals ebenfalls kurz mitteilte, von Dithiourethanen ausgehend, durch Oxydation in alkal. Lsg. gelangen. Das Studium dieser Rkk. hat Vf. nun weitergeführt; dabei war zunächst beabsichtigt, aliphatische und aromatische Glieder der Isothiuramdisulfidreihe in gröfserer Anzahl darzustellen, um an ihnen das Verhalten des Atomkomplexes $\cdot C(:NR)(SR)$ charakterisieren zu können. Für die Darst. der aromatischen Glieder, kam nur die Urethanmethode in Betracht, da sich aromatische Thiuramdisulfide bekanntlich nicht isolieren lassen. Dabei stellte sich aber heraus, dafs, abgesehen von einigen Fällen, in denen die Darst. der gewünschten Verbb. unschwer gelang, die Menge des gebildeten Isothiuramdisulfids hinter der theoretisch zu erwartenden sehr stark zurückblieb. Eine genaue Unters. der Reaktionsmassen führte in diesen Fällen zu der regelmäfsigen Auffindung zweier in grofser Menge auftretenden Körper: der Senföle, $S\cdot C\cdot NR$, und Disulfide, $R\cdot S\cdot S\cdot R$. Die Ursache des Auftretens dieser Körper konnte durch das Studium des Verhaltens der Isothiuramdisulfide selbst leicht erklärt werden. Diese Verbb. unterliegen nämlich bei Temperatursteigerungen, zuweilen schon unter 100°, einem vollständigen Zerfall im Sinne der folgenden Gleichung: $\begin{matrix}S\cdot C(:NR)\cdot SR'\\ |\\ S\cdot C(:NR)\cdot SR'\end{matrix} = \begin{matrix}S\cdot C:NR\\ |\\ S\cdot C:NR\end{matrix} + \begin{matrix}S\cdot R'\\ |\\ S\cdot R'\end{matrix}$. In theoretischer Beziehung ist diese intramolekulare Spaltung insofern bemerkenswert, als sie das erste Beispiel für den glatten Zerfall einer komplizierteren Disulfidverb. ohne Schwefelabscheidung darstellt. Praktisch war die Rk. von Interesse für die Darstellung der bis jetzt nur in mäfsiger Anzahl bekannten organischen Disulfide. Die in dieser Richtung mit Halogenalkylen, Halogensäureestern einerseits und Thiuramdisulfiden andererseits angestellten Verss. ergaben, dafs die Rk. gegenüber der bekannten auf einer Oxydation der Merkaptane beruhenden Darstellungsmethode für Alkyldisulfide keine Vorzüge besitzt. Dagegen liefern o- und p-Xylylenbromid mit dialkylierten Thiuramdisulfiden momentan in nahezu quantitativer Ausbeute die zugehörigen N-freien Disulfide; Methylenjodid liefert einen nicht rein zu erhaltenden cyklischen Körper. Aufserordentlich bequem lassen sich mit Hilfe von Thiuramdisulfiden die bis jetzt am schwierigsten zugänglichen Disulfide von Körpern darstellen, welche die Atomkomplexe $Cl\cdot CO$— oder $Cl\cdot CS$— enthalten, wie Säurechloride, dialkylierte Carbaminchloride und Thiocarbaminchloride; auf

diese Weise entstehen die Säuredisulfide, $[R \cdot CO \cdot S \cdot]_2$, die noch unbekannten Carbamindisulfide, $[R_2N \cdot CO \cdot S \cdot]_2$, und tetraalkylierte Thiuramdisulfide, $[R_2N \cdot CS \cdot S \cdot]_2$.

1. Aromatische Isothiuramdisulfide (mit **K. Rumpf**) entstehen verhältnismäfsig leicht und in reiner Form durch Behandlung von Dithiourethanen mit Na-Äthylat und J in alkoh. Lsg.; sie scheiden sich aus dem Reaktionsgemisch fest ab, während die sekundären Prodd., Senföle und Disulfide in Lsg. bleiben; die aromatischen Isothiuramdisulfide sind analog den von N-substituierten Imidokohlensäureestern, mit denen sie den Atomkomplex —S·C(: NAr)·SR gemein haben, indifferente Körper und addieren kein Halogenalkyl; durch konz. SS. werden sie bei etwas höherer Temp. unter Merkaptanentw. zerstört, durch Reduktionsmittel (H_2S) in Dithiourethane zurückverwandelt, durch Oxydationsmittel ($KMnO_4$) vollständig zerstört. Rkk., welche einen Ersatz der —NR-Gruppe durch S, oder Ersatz von ·SR durch ·NHR bezwecken, scheitern, vermutlich an der Zersetzlichkeit des Ausgangsmaterials.

N-Diphenyl-S-dimethylisothiuramdisulfid, $[\cdot S \cdot C(: N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_3]_2$, weifses, geruchloses Kristallpulver aus A., F. 123°; ll. in k. Bzl., Chlf. und w. A.; zerfällt beim Erhitzen auf 100—130° für sich oder mit CS_2 in Methyldisulfid und Phenylsenföl; durch H_2S wird es in Phenylmethyldithiourethan übergeführt. — *N-Diphenyl-S-diallylisothiuramdisulfid*, $[\cdot S \cdot C(: N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot C_3H_5]_2$, F. 74—75°; leichter zers. als die Methylverb.; zerfällt schon bei längerem Liegen an der Luft teilweise, rascher und vollständig bei 90—95° in Allyldisulfid (Kp_{18}. 77—82°) und Phenylsenföl. — *N-Diphenyl-S-dibenzylisothiuramdisulfid*, $C_{28}H_{24}N_2S_4$. B. in mäfsiger Ausbeute neben viel Phenylsenföl und Benzyldisulfid aus Phenylbenzyldithiourethan; F. 121°, wl. in Chlf. u. A.; zerfällt bei 105°; H_2S reduziert zu Phenylbenzyldithiourethan (F. 83°).

II. Aliphatische Isothiuramdisulfide. Die Darst. dieser Verbb., von denen bis jetzt drei Glieder bekannt sind (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3368; C. **1902**. II. 1361) stöfst auf mancherlei Schwierigkeiten, so dafs es nicht gelang, sie in reinem Zustande darzustellen; erschwert wird dies obendrein dadurch, dafs die Verbb. sämtlich fl. sind und keine festen wohlcharakterisierten Derivate liefern. Wenn man Dithiourethane als Ausgangspunkte zur Darst. nimmt, werden im allgemeinen Senföle u. Alkyldisulfide in grofser Menge als Nebenprod. erhalten, als wenn man von Thiuramdisulfiden ausgeht. Der Beschreibung der früher bereits dargestellten Verbb. *S-Dimethyl-*, *Tetramethyl-* und *N-Dibenzyl-S-dipropylisothiuramdisulfid* wird hinzugefügt, dafs auch sie bei ihrer B. von Senfölen u. Alkyldisulfiden begleitet werden; beim Erwärmen der einmal gebildeten Isothiuramdisulfide im Druckrohr läfst sich die B. derselben Prodd. beobachten; durch $KMnO_4$ werden sie auch in der Kälte und grofser Verd. vollständig zerstört; Fähigkeit zur Salzbildung besitzen sie nicht. — Das *N-Dipropyl-S-dibenzylisothiuramdisulfid*, $[\cdot S \cdot C(: NC_3H_7) \cdot S \cdot C_7H_7]_2$, wurde aus dem Urethan, $C_7H_7 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_7$, darzustellen versucht, jedoch wurden nennenswerte Mengen nicht erhalten. Das noch nicht beschriebene Urethan wurde durch Zusammengeben von Propylamin, CS_2 u. Benzylchlorid in alkoh. Lsg. gewonnen, konnte aber nicht gereinigt werden. Diisopropylthiuramdisulfid und Jodmethyl einerseits, sowie Dimethylthiuramdisulfid und Isopropyljodid andererseits liefern die zu erwartenden Isothiuramdisulfide nur in schlechter Ausbeute und unreinem Zustand; ähnlich erfolglos waren die Verss. mit Diisoamylthiuramdisulfid und Jodallyl und Dimethylcyklohexylthiuramdisulfid und Jodäthyl. Ebensowenig gelang die glatte Einführung von Säureesterresten in das Molekül der Thiuramdisulfide.

III. Thiuramdisulfide und Dihalogenverbindungen. Trägt man in eine alkoh. Lsg. von Dimethylthiuramdisulfidnatrium Methylenjodid ein, so scheidet sich das Isodisulfid, $CH_2 < \begin{matrix} S \cdot C(: NCH_3) \cdot S \\ S \cdot C(: NCH_3) \cdot S \end{matrix} >$, gemengt mit einem N-ärmeren und S-

reicheren Körper aus; kristallinisches, weifses Pulver; F. 118°; unl. in allen Lösungsmitteln; wird von Alkalien und SS. zum Unterschied von offenen Isothiuramdisulfiden nicht angegriffen, ebensowenig von Oxydations- und Reduktionsmitteln; zers. sich beim Erhitzen über den F. Von den Dihalogenverbb. reagieren aufserdem nur noch glatt o- und p-Xylylenbromid mit Dimethylthiuramdisulfid; es entstehen dabei die bereits bekannten *o-* u. *p-Xylylendisulfide* in guten Ausbeuten.

IV. Thiuramdisulfide und Säurechloride. Benzoylchlorid, einer Lsg. von Dimethyl- oder Diäthylthiuramdisulfid in alkoh. Alkali zugefügt, liefert in ausgezeichneter Ausbeute *Benzoyldisulfid*, $(C_6H_5 \cdot COS \cdot)_2$, F. 133°. Zimtsäurechlorid liefert analog *Zimtsäuredisulfid*, $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot S \cdot)_2$; jedoch verläuft die B. mit besserer Ausbeute, wenn man sie in äther. Lsg. auf das Na-Salz des Disulfids erfolgen läfst; F. 139°; färbt sich beim Erhitzen über den F. rot; wird beim Kochen mit Alkali leicht zers. — *Valeryldisulfid*, weifses Pulver vom F. ca. 90°; wird durch A. leicht in Valeriansäureester verwandelt.

V. Thiuramdisulfide und Carbaminchloride reagieren sehr glatt miteinander. Diphenylcarbaminchlorid und Dimethylthiuramdisulfid liefern in alkoh.-alkal. Lsg. *Tetraphenylcarbamindisulfid*, $[(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot S \cdot]_2$; weifse Kristalle aus h. A. vom F. 195—196°; ll. in Ä. und Chlf., wl. in k. A.; wird durch Alkalien und SS. nur schwer angegriffen. Von anderen Carbaminchloriden wurden nur Dibenzyl- und *Dipropylcarbaminchlorid*, $C_7H_{14}ONCl$ — farblose Fl. vom Kp_{12}. 100—104° — untersucht; sie reagieren ebenfalls mit Thiuramdisulfiden, jedoch sind die erhaltenen Produkte flüssig.

VI. Thiuramdisulfide und Thiocarbaminchloride liefern tetraalkylierte Thiuramdisulfide, die Rk. wird bei der leichten Zers. der Thiocarbaminchloride zweckmäfsig in äth. Lsg. ausgeführt; verdunstet man die vom abgeschiedenen NaCl getrennte Lsg. u. behandelt den Rückstand mit A. u. W., so bleiben die tetraalkylierten Thiuramdisulfide zurück; mit KCN gehen sie in die gelbgefärbten Thiuram-monosulfide (vgl. das folgende Ref.) über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2259—74. 11/7. [8/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

J. v. Braun, *Verhalten tertiärer Stickstoffderivate mit einem negativen Rest gegen Bromcyan.* (Mitbearbeitet von **R. Schwarz** und **E. Röver**.) Bei der Einw. von Bromcyan auf tertiäre Basen findet, wie Vf. gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1438; C. **1900**. II. 44) primär eine Anlagerung des Bromcyans an die Base statt; sekundär erfolgt Spaltung der mit zwei negativen Resten beladenen unbeständigen, fünfwertigen N-Verb. Vf. suchte nun mit Hilfe des BrCN die Frage zu entscheiden, was für ein Verhalten bei N-haltigen Körpern zu erwarten ist, die zwei positive neben drei negativen Radikalen enthalten. Unters. wurden 1. Verbb. mit den Atomkomplexen —COR—, —COH—, $—SO_2 \cdot C_6H_5$ (Säureamide, Benzolsulfamide), 2. Urethane (—COOR), 3. Nitrosoverbb., 4. Cyanamine, 5. Dithiourethane, 6. Dithioamine ($R_2N \cdot S \cdot S \cdot NR_2$), 7. Chloramine ($R_2NCl$) und 8. Derivate des Hydroxylamins. Dabei zeigte sich folgendes: Verbb. der 1. und 2. Gruppe reagieren mit Bromcyan gar nicht; Nitrosamine, Cyanamide und Dithiourethane verharzen in geringem Grade in der Wärme, reagieren aber in der Kälte nicht; geschwefelte, gechlorte und hydroxylierte N-Verbb. zeigen schon in der Kälte gegenüber dem Bromcyan eine grofse Reaktionsfähigkeit. Von den unters. Säureamiden, Urethanen etc. wurden neu dargestellt: *Dipropylformamid*, $(C_3H_7)_2N \cdot CHO$, durch Dest. von salzsaurem Dipropylamin mit Na-Formiat; farblose, geruchlose Fl. vom Kp. 203—204°; *Diäthylpropionamid*, $C_7H_{15}ON$; farblose aromatisch riechende Fl. vom Kp. 191°. — *Diäthylurethan*, $(C_2H_5)_2N \cdot CO_2C_2H_5$, aus Diäthylamin und Chlorkohlensäureester; Kp. 171°. — *Dipropylurethan*, $C_9H_{19}O_2N$, Kp_{20}. 97°. — *Dibenzylurethan*, $C_{17}H_{19}O_2N$, Kp_{22}. 216°. — Alle diese Verbb. reagieren mit Bromcyan gar nicht oder nicht nennens-

wert. Sehr energisch dagegen reagiert Dithiodiäthylamin, $(C_2H_5)_2N\cdot S\cdot S\cdot N(C_2H_5)_2$, mit Bromcyan unter Erwärmung und Dunkelfärbung; setzt man nach einiger Zeit Ä. zu, so fällt bromwasserstoffsaures Diäthylamin aus; aus der äth. Lsg. liefs sich kein einheitliches Prod. gewinnen. Ebenso unerfreulich ist die Einw. von Bromcyan auf Diphenyl- und Piperidylchloramin.

Dipropylhydroxylamin, $(C_3H_7)_2NOH$, verkohlt ohne Verdünnungsmittel mit Bromcyan vollständig; Dibenzylhydroxylamin liefert in äth. Lsg. neben bromwasserstoffsaurem Benzylamin und Benzaldehyd als Hauptprod. in geringer Menge eine *Verb.* $C_{20}H_{20}O_2N_4$, F. 115°, über deren Natur noch nichts ausgesagt werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2286—90. 17/7. [8/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

Wilhelm Vaubel, *Über die Jodadditionsprodukte der stickstoffhaltigen organischen Basen.* Aus den Unterss. des Vfs. ergibt sich: Von den aromatischen Aminen, sowie Alkaloiden bilden speziell die sekundären und tertiären Amine Jodadditionsprodd., deren Jodgehalt bis zu 13 und 14 Atomen Jod auf ein reaktionsfähiges Stickstoffatom steigen kann. Der Jodgehalt dieser Verbb. ist abhängig von den Konzentrationsverhältnissen, dem KJ- und J-Gehalt der Jodlsg. Alkoh. Jodlsgg. sind nicht verwendbar, da die anziehende Wirkung des A. auf das Jod gröfser ist als die des Amins. Von den Sauerstoffverbb. sind es besonders die Stärke und verwandte Stoffe, welche Jod addieren, und zwar auch aus alkoh. Lsg. Im übrigen ist auch hier der Einfluſs der Konzentrationen unverkennbar. Bei der B. dieser Molekularverbb. kommen jedenfalls die Nebenvalenzen von O, N u. J in Betracht. Auf die B. von Jodadditionsprodd., bezw. Jodsubstitutionsprodd. ist auch die entgiftende Wirkung zurückzuführen, welche Jod gegenüber den Lsgg. von Toxinen zeigt. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 271—74. 15/7. Darmstadt. Techn. Hochschule.) PRAGER.

S. Gadomska und **H. Decker**, *Über Dimethyldiphenylammoniumsalze.* Im Gegensatz zum Jodmethyl vereinigt sich Dimethylsulfat (bei 140—150°) mit Methyldiphenylamin; die nach 2 Stdn. glasartig erstarrte Schmelze besteht hauptsächlich aus methylschwefelsaurem Dimethyldiphenylammonium. Ihre wss. Lsg. scheidet auf Zusatz von Alkali noch etwas tertiäre Base ab u. hinterläfst beim Eindampfen das quartäre Salz in Form zerflieſslicher Kristalle, die bitter schmecken, neutral reagieren und in wss. Lsg. von Alkalien nicht zers. werden. — Zur Umwandlung in *Dimethyldiphenylammoniumjodid*, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2N\cdot J$, führt man das Methylsulfat mit W. in Sulfat über und fällt die konz. Lsg. des letzteren mit KJ. Nadeln aus A.; F. 163°; sll. in W.; ll. in A.; unl. in Ä., Bzl.; zerfällt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen der wss. Lsg. und oberhalb des F. in *Methyldiphenylamin* und Jodmethyl. — Man hat es hier offenbar mit einem umkehrbaren Prozefs zu tun; das Gemisch von tertiärer Base u. Jodmethyl, wie auch das quartäre Ammoniumsalz streben mit verschiedener Geschwindigkeit einem von Temperatur, Druck und Mengenverhältnissen abhängigen Gleichgewichtszustande zu. — Unter den früher gewählten Bedingungen verlief die synthetische Rk. so aufserordentlich langsam, dafs ein Fall von *sterischer Hinderung* vorzuliegen schien, während es sich in Wirklichkeit nur um *sterische Verlangsamung* handelte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2487—89. 25/7. [7/7.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Henri Wuyts u. **G. Cosyns**, *Einwirkung von Schwefel auf die Organomagnesiumverbindungen.* Während die Organomagnesiumverbb. bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff nur geringe Mengen von Phenolen liefern (vergl. BODROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 158; C. **1903**. I. 508), werden sie durch S fast vollständig in komplexe Schwefelverbb. verwandelt, die indessen bei der Einw. von W. sofort

in Thiol und Disulfid zers. werden. So erhält man durch Einw. von S auf Äthylmagnesiumjodid in Ggw. von Ä. eine grünlichgraue, in Ä. zl. M., die bei der Zers. durch reines und dann durch salzsäurehaltiges W. Äthylmerkaptan und Diäthyldisulfid liefert. Aus Phenylmagnesiumbromid und S erhält man, wenn 1 Atom S langsam eingetragen wird, und die Zers. des Reaktionsprod. unter Kühlung von aufsen erfolgt, Thiophenol, Diphenyldisulfid und etwas Diphenylsulfid. Werden dagegen 2,5 Atome S rasch in die äth. Lsg. der Organomagnesiumverb. eingetragen, so entsteht bei der Zers. weniger Thiophenol wie im ersteren Fall, ferner Diphenyldisulfid und -polysulfid; letzteres zerfällt bei der Dest. in Disulfid und Schwefel. Es ist leicht möglich, dafs bei der Einw. des S selbst in Ggw. eines Überschusses an Organomagnesiumverb. zuerst die Verb. RS_2MgX entsteht, und dafs diese dann auf die noch nicht sulfurierten Moleküle RMgX unter B. von RSMgX reagiert. — Zur Darst. von *Thiophenol* zersetzt man das Einwirkungsprod. von 1 Atom S auf die äth. Lsg. von C_6H_5MgBr vorsichtig mit W. und verd. HCl und trägt in die M., ohne die beiden Flüssigkeitsschichten zu trennen, pulverisiertes Zink und nach und nach konz. HCl ein, wodurch das Diphenyldisulfid zu Thiophenol reduziert wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 689—93. 5/7. Brüssel. Lab. f. allg. Chem. d. freien Universität.) DÜSTERBEHN.

J. Bougault, *Über die Löslichkeit der Pikrinsäure in Äther.* Wasserfreier Ä. von D. 0,721 löst bei 13° 10,8 g Pikrinsäure pro Liter; in dem Mafse, als der Wassergehalt zunimmt, wächst auch die Löslichkeit der S. So z. B. vermag Ä. von D. 0,725 (Wassergehalt 0,8%) 36,8 g Pikrinsäure u. von D. 0,726 (mit 1% W.) 40 g pro Liter bei 13° zu lösen. Diese Zahlen sind zwar nicht rigoros, aber ausreichend genau für praktische Zwecke. Die Lsg. der Pikrinsäure in wasserfreiem Ä. ist fast farblos, während diejenige in gewöhnlichem Ä. deutlich, bezw. intensiv gelb ist. Die Färbung wird nur durch die Ggw. von W. bedingt; Zusatz einer Spur W. zur fast farblosen Ätherlsg. bewirkt bald die gelbe Farbe. Vf. nimmt an, dafs sich ein Hydrat der Pikrinsäure dabei bildet. Man kann diese Rk. dazu benutzen, um festzustellen, ob ein Ä. wasserfrei ist oder nicht, und welchen Gehalt an W. er event. besitzt. Die Intensität der Färbung gibt nämlich ein Mittel an die Hand, um abzuschätzen, ob ein vorliegender Ä. eine D. von 0,720 oder 0,725, bezw. welche zwischen beiden Zahlen liegende D. er besitzt. Dem Wassergehalt des Ä. von D. 0,725 entspricht das Maximum der Färbung. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 116—17. 1/8.) PROSKAUER.

O. Anselmino, *Citrophen und Apolysin.* Die Angaben in der Literatur über die Natur und Zus. des Citrophens zeigen wenig Übereinstimmung. Dieser Umstand veranlafste den Vf., die beiden Präparate näher zu untersuchen, wobei sich herausstellte, dafs im Citrophen zweifach saures zitronensaures p-Phenetidin, $C_{14}H_{19}O_8N$, vorliegt, und dafs Apolysin als ein *Mono-p-phenetidid der Akonitsäure* + 1 Mol. Kristallw., $C_{14}H_{15}O_6N \cdot H_2O$, anzusehen ist. F. des Citrophens 188° unter Aufschäumen, des Apolysins + 1 H_2O 72°, + 1 Mol. Kristall-Eg. 112°, wasserfrei 129° (unscharf). (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 147—50. 5/5. Greifswald.) DÜSTERBEHN.

O. Anselmino, *Aromatische Citrate und Tartrate.* Im Anschlufs an seine Unterss. über die Natur des Citrophens hat Vf. versucht, die theoretisch möglichen Citrate des p-Phenetidins darzustellen, erhielt aber stets (mit oder ohne Lösungsmittel, bei gewöhnlicher Temperatur oder im Rohr bis 100°) nur das äquimolaren Mengen entsprechende zweifach saure Salz. Ebenso wie p-Phenetidin verhielten sich auch die übrigen rein aromatischen Basen, wie Anilin, p-Toluidin, Pseudocumidin, p-Anisidin und Pyridin; wie die Zitronensäure bildete auch die Weinsäure

mit diesen Basen ausschliefslich saure Salze. Basen mit aliphatisch gebundener Aminogruppe, wie Benzylamin und Äthylamin, gaben mit Weinsäure die n. zu erwartenden sauren und neutralen Salze. In W. sind diese Salze ll., in k. A. und Aceton wl., in Ä., Chlf., Bzl. unl. Die Tartrate kristallisieren in Nadeln oder Blättchen, die Citrate in kurzen Prismen; sie schm. unter Aufschäumen, häufig unter Gelb- oder Braunfärbung und gehen dabei in die entsprechenden Anilsäuren über. — Zweifach saure Citrate: Anilincitrat, $C_{12}H_{15}O_7N$, F. 135—136°. p-Toluidincitrat, $C_{13}H_{17}O_7N$, F. 177°. Pseudocumidincitrat, $C_{15}H_{21}O_7N$, F. 136°. p-Anisidincitrat, $C_{13}H_{17}O_8N$, F. 187°. p-Phenetidincitrat (Citrophen), $C_{14}H_{19}O_8N$, F. 188°. Pyridincitrat, $C_{11}H_{13}O_7N$, F. 123°. — Tartrate: Anilinbitartrat, $C_{10}H_{13}O_6N$, F. 181°. p-Toluidinbitartrat, $C_{11}H_{15}O_6N$, F. 200°. Pseudocumidinbitartrat, $C_{13}H_{19}O_6N$, F. 188—189°. p-Anisidinbitartrat, $C_{11}H_{15}O_7N$, F. 183°. p-Phenetidinbitartrat, $C_{12}H_{17}O_7N$, F. 192°. Pyridinbitartrat, $C_9H_{11}O_6N$, F. 154°. Benzylaminbitartrat, $C_{11}H_{15}O_6N$, F. 141°. Benzylamintartrat, $C_{18}H_{24}O_6N_2$, F. 148°. Äthylaminbitartrat, $C_6H_{13}O_6N$, F. 109°. Äthylamintartrat, $C_8H_{20}O_6N_2$, F. 115—116°. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 151—53. [5/5.] Greifswald. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

G. de Maria, *Über die Existenz des Laurols.* Die Existenz des *Laurols* von FITTIG, KÖBRICH und JILCKE (LIEBIGS Ann. **145**. 129) ist verschiedentlich angezweifelt worden. Als Vf. nach den Angaben von FITTIG u. Mitarbeitern verfuhr, erhielt er einen *KW-stoff* anscheinend der Zus. $C_{10}H_{14}$, der bei der Oxydation mit HNO_3 wahrscheinlich *p-Toluylsäure* liefert. Laurol ist danach wohl nur *n-* oder auch *Isopropyl-p-methylbenzol*, bezw. ein Gemisch dieser KW-stoffe. Neben diesem entsteht bei der Einw. von geschm. Chlorzink auf Kampfer *Carvakrol*, identifiziert durch seinen *Methyläther*, wie es auch schon ARMSTRONG u. MILLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2255) behauptet haben. (Gaz. chim. ital. **33**. I. 407—12. 9/7. 1903. [August 1902.] Padua. Chem. pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Lab.) ROTH.

Amand Valeur, *Über das Tetraphenylbutandiol und seine Dehydratationsprodukte.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1903**. I. 967.) Nachzutragen ist folgendes. Das *Tetraphenylbutadien* kristallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. Kristallbzl., $C_{28}H_{22} + C_6H_6$ in grünlich reflektierenden, silberweifsen Kristallen, ebenso das *Tetraphenylbutan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$, Blättchen; F. der benzolfreien Verbindung 121°. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3] **29**. 683—89. 5/7.) DÜSTERBEHN.

L. Baidakowsky, *Synthese von Anisyloxypivalinsäure.* Durch Kondensation von Anisaldehyd und Bromisobuttersäureester mittels des Zn-Cu-Paares entsteht nach zweiwöchentlichem Stehen in der Kälte eine sirupöse Rk.-Masse, welche durch verd. H_2SO_4 zerlegt, 99,2% an kristallisiertem Rohprodukt ergibt. Dieses, durch Kristallisieren aus A. gereinigt, stellt den *p-Anisyloxypivalinsäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_4$, lange Nadeln vom F. 71° vor. Ll. in A., Ä. und h. Bzl., swl. in PAe. und unl. in W. Durch Verseifen mittels Baryts oder 6—10%ig. KOH wird die *p-Anisyloxypivalinsäure*, $C_6H_4(OCH_3) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, leicht erhalten. Farblose Kristalle vom F. 110°. L. in A., Ä., Bzl., fast unl. in k. W. Dargestellt und analysiert wurden folgende Salze: $KC_{12}O_4H_{15} + H_2O$, $NaC_{12}O_4H_{15} + 4H_2O$, $Ba(C_{12}O_4H_{15})_2 + 4H_2O$. Alle vier Salze sind gut ausgebildete Kristalle, welche in h. W. ll., in k. W. swl. sind. Die Ca-, Mg-, Fe-, Zn-, Mn-, Ni-, Co-, Ag-, Hg-, Pb-, Cu-Salze sind mit Ausnahme des Fe-Salzes ebenfalls kristallinisch.

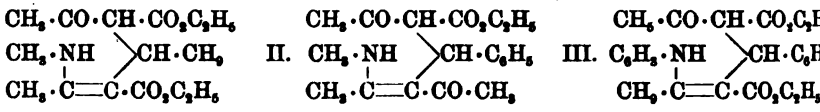
Beim Destillieren der S. mit H_2SO_4 und HCl, beim Erhitzen auf 100° im Einschlufsrohr mit 50%ig. H_2SO_4, HCl, HJ und mit H_2SO_4 und HCl auf 180° zerfällt dieselbe in Isobutenylphenolmethylester, CO_2, H_2O, Anissäure und Isobuttersäure, und zwar quantitativ derart, dafs 1 Mol. zu den drei ersten Prodd., das andere

Mol. zu den letzten sich zersetzt. HJ substituiert oberhalb 110° aufserdem noch die OCH_3-Gruppe durch OH, so dafs Isobutenylphenol u. Methyljodid entstehen; durch welch' letzteres eine annähernde quantitative Best. der Gruppe OCH_3 geschah. Die Oxysäure wird durch 1—5% alkal. $KMnO_4$-Lsg. nur teilweise zerlegt. Es wurde Anissäure nachgewiesen neben unzersetzter Substanz. Beide Zerss. liefsen ein Gemisch isomerer SS. vermuten. Es wurde daher eine wss. Strychninsalzlsgg. zum langsamen Kristallisieren gebracht, wobei sich Sternchen vom F. 90° und Prismen vom F. 190° von der gleichen Zus. bildeten. Die aus den Strychninsalzen erhaltene p-Anisyloxypivalinsäure zeigt aber den F. 130°. Die von REFORMATSKY vorgeschlagene Unters. wird fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 488—98. 1/7. [12/4.] Kiew. Org. Univ.-Lab.) DAUGE.

Hugo Kauffmann u. **Alfred Beisswenger**, *Über das 3-Aminophtalimid.* Bei der Darst. der *3-Aminophtalsäure* durch Reduktion der 3-Nitrosäure mit Eisenvitriol + Barytwasser nach ONNERTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3746; C. **1902**. I. 39) dampften die Vff. das Filtrat zur Trockne ein, nahmen in wenig W. auf und säuerten mit Eg. an; hierbei schied sich das saure NH_4-Salz, $NH_2 \cdot C_6H_3(COOH) \cdot COONH_4$, in Kristallen ab, die bei 117—118° unter Gelbfärbung und NH_3-Entw. schm. — Die Mutterlaugen färbten sich langsam dunkler und begannen, grün zu fluoreszieren; beim Einengen derselben fiel ein gelbes, kristallin. Pulver aus, das bei 280° noch nicht schm. und, aufser in Eg., wl. war. Diese Verb., welche aus dem NH_4-Salz auch durch Kochen mit Eg. oder mehrstündiges Erhitzen auf 110° erhältlich ist, stellt wahrscheinlich das *3-Aminophtalsäureanhydrid* dar, denn beim Behandeln mit NH_3 geht es in *3-Aminophtalimid*, $NH_2 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle NH$, über. Gelbe Nädelchen aus W.; F. 256—257°; wl., aufser in Aceton; entsteht ferner durch Reduktion von 3-Nitrophtalimid mit Sn + HCl, sowie durch Behandeln von 3-Nitrophtalsäure mit Schwefelammonium, Erhitzen des Prod. auf 110° und Umlösen aus h. verd. NH_3; auch erhält man es durch Überleiten von NH_3 über geschm. 3-Nitrophtalsäure und mit besserer Ausbeute (20% der Theorie) durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen dieser S. u. Rhodanammonium auf 170—180°. — In der 3-Nitrophtalsäure ist demnach, ähnlich wie in den Nitroanthrachinonen, die Nitrogruppe leicht durch den Aminrest ersetzbar. — Das 3-Aminophtalimid scheint, wie auch andere analoge Verbb. (PIUTTI, ABBATI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 996; C. **1903**. I. 1131), in zwei tautomeren Formen zu existieren, von denen die eine gelb ist u. grün fluoresziert, während die andere farblos ist u. violett fluoresziert, denn in W., Eg. u. A. l. es sich mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz, während die Lsgg. in Bzl., Aceton, Ä. und Lg. farblos sind und blau bis violett fluoreszieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2494—97. 25/7. [1/7.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) STELZNER.

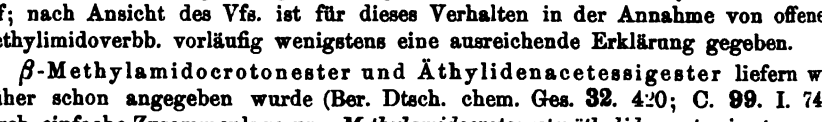
E. Knoevenagel, *Synthesen in der Pyridinreihe.* VI. Mitteilung: *Über die Hantzschsche Dihydropyridinsynthese und deren Erweiterungen.* In einer früheren Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 738; C. **98**. I. 1099) hat sich Vf. bezüglich der B. von Dihydropyridinderivaten nach der HANTZSCHschen Synthese der Auffassung von BEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1662) angeschlossen, wonach bei der Einw. von 1 Mol. Aldehydammoniak auf 2 Mol. Acetessigester in erster Phase Alkylidenacetessigester und β-Aminocrotonsäureester entstehen, und diese beiden Körper dann in zweiter Phase aufeinander einwirken unter B. von Dihydropyridinderivaten. Im Zusammenhang damit kann die Einw. von NH_3 auf 1,5-Diketone als eine Erweiterung der HANTZSCHschen Dihydropyridinsynthese angesehen werden. Es hat sich nun herausgestellt, dafs eine grofse Zahl Ausnahmen von Bildungs-

weisen der Dihydropyridinderivate existieren, sowohl bei den Synthesen aus 1,5-Diketonen und NH_3, als auch bei denjenigen aus Alkylidenacetessigestern und NH_3-Derivaten des Acetessigesters und der 1,3-Diketone und schliefslich bei den Synthesen aus Alkylidenmalonsäureestern und NH_3-Derivaten von 1,3-Diketonen. Bezüglich des Ausbleibens der Pyridinbildung bei 1,5-Diketonen neigen RABE und ELZE zu der Anschauung, dafs diesen Diketonen die Konstitution von Cyklohexanolonen zukommt. Vf. hat bereits in früheren Abhandlungen (vgl. S. 363ff.) Bedenken gegen diese Ansicht geäufsert. Dieselben wurden hauptsächlich durch Beobachtungen gestützt, nach welchen Pyridinbildung in Fällen ausblieb, bei denen nach Lage der Dinge eine Cyklohexanolonbildung als Ursache für das Nichtzustandekommen des Pyridinringes ausgeschlossen war. So wurde früher schon gefunden, dafs sich Äthylidenacetessigester mit β-Methylamidocrotonsäureester zu Methylamidocrotonesteräthylidenacetessigester (I.) zusammenlagert. Ganz analog verlaufen zwei neuerdings (in Gemeinschaft mit **E. Reinecke**) aufgefundene Rkk., ohne dafs Ringschliefsung stattfindet: Benzalacetessigester lagert sich mit Acetylacetonmethylamin zu *Acetylacetonmethylaminbensalessigester* (II.), Phenylamidocrotonsäureester zum *Phenylamidocrotonsäureesterbenzalacetessigester* (III.) zusammen.



Aus Benzalacetessigester und Methylamidocrotonsäureester entsteht unter Abspaltung von Methylamin ein N-freier Körper, *Benzalbisacetessigester*.

In Gemeinschaft mit **A. Erler** hat Vf. schliefslich noch einen weiteren Fall der Zusammenlagerung zweier Komponenten konstatieren können, ohne dafs Pyridinbildung unter Ringschliefsung erfolgte, nämlich bei der Einw. von Acetylacetonamin auf Äthylidenmalonester (wobei Verb. IV. erhalten wurde), während bei der analogen Einw. von Benzoylacetonamin auf Äthylidenmalonester, wie dies für andere Fälle schon nachgewiesen wurde, glatt Ringschliefsung unter Alkoholabspaltung und B. der Verb. V. stattfindet.

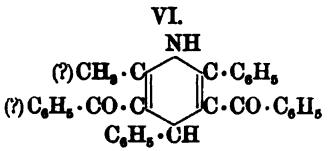


RABE u. ELZE fassen diejenigen N-haltigen Verbb. (Derivate des Amidocrotonesters), welche die Ringbildung nicht zeigen, als Imidoderivate von Cyklohexanolonen auf; nach Ansicht des Vfs. ist für dieses Verhalten in der Annahme von offenen Methylimidoverbb. vorläufig wenigstens eine ausreichende Erklärung gegeben.

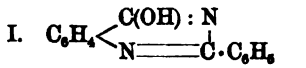
β-Methylamidocrotonester und Äthylidenacetessigester liefern wie früher schon angegeben wurde (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 420; C. **99**. I. 746) durch einfache Zusammenlagerung *Methylamidocrotonesteräthylidenacetessigester;* verschiedene neuerdings (mit **E. Reinecke**) angestellte Verss. durch Einw. von trockenem HCl auf die abs. alkoh. Lsg., durch Erhitzen im Ölbade oder mit $ZnCl_2$ eine Ringschliefsung herbeizuführen, schlugen fehl. Das Verhalten des Esters in salzsaurer Lsg. gegen $NaNO_2$ scheint auf das Vorliegen eines Methylimidoesters zu deuten. Erhitzt man den Ester mit 15%iger H_2SO_4 unter Rückfluſs, so wird er in Dimethyl-1,3-cyklohexenon-5 übergeführt; analog wirkt 70%iges KOH. — Gleiche Moleküle Methylamidocrotonester und Benzalacetessigester kondensieren sich zum *Benzalbisacetessigester*, $C_{19}H_{24}O_6$; F. 154°. — Molekulare Mengen Acetyl-

acetonmethylamin und Benzylidenacetessigester reagieren in der Wärme unter B. von *Acetylacetonmethylaminbenzalacetessigester*, $C_{19}H_{25}O_4N$ (II.), weifse Kristalle aus A.; F. 198°; ll. in A., Chlf.; unl. in Lg. und Ä. Bringt man Benzalacetessigester mit Phenylamidocrotonester ebenfalls in der Wärme in Wechselwirkung, so resultiert *Phenylamidocrotonesterbenzalacetessigester*, $C_{25}H_{29}O_5N$ (III.); Kristalle aus verd. A.; F. 150°; ll. in Bzl. und Lg., wl. in Ä. — Benzoylacetonamin — durch Einleiten von NH_3 in die abs. alkoh. Lsg. von Benzoylaceton oder durch Lösen von Benzoylaceton in alkoh. CH_3 dargestellt — mit Benzalbenzoylaceton bei 125° kondensiert, liefert (wie gemeinschaftlich mit **A. Erler** gefunden wurde) Verbindung $C_{27}H_{23}O_3N$ (VI.; die Stellungen der mit Fragezeichen versehenen CH_3- und C_6H_5-Gruppen müssen event. vertauscht werden), gelbe Kristalle aus A.; F. 222°; unl. in k. Lg., sonst ll., bezw. sll. — Benzalbenzoylaceton u. β-Aminocrotonester liefern in analoger Rk. unter Ringschliefsung *Verb.* $C_{25}H_{23}O_3N$ (vgl. Formel VI., an Stelle von $\cdot COC_6H_5$ tritt $CO_2C_2H_5$); gelbe Kristalle aus A.; F. 174°; fast unl. in Ä. und Lg., sonst ll. — Benzoylacetonamin u. Äthylidenmalonester reagieren bei 135° in molekularen Mengen unter B. von *Verb.* $C_{17}H_{19}O_4N$ (Formel V.), weifse Kristalle aus absol. A. vom F. 156°; fast unl. in Lg., sonst ll. — Acetylacetonamin und Äthylidenmalonester liefern bei gewöhnlicher Temperatur dagegen die offene *Verb.* $C_{14}H_{25}O_5N$ (IV.); die Kondensation verläuft sehr langsam und erfordert ganz reine Ausgangsprodd.; weifse Kristalle aus Lg. vom F. 75°; wl. in k. Lg., sonst ll.; Verss. zur nachträglichen Ringschliefsung waren erfolglos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2180—90. 11/7. [18/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

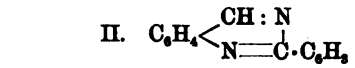
VI.



Br. Pawlewski, *Synthese des Phen-β-phenyl-α-oxymiazins.* Im Gegensatz zu aliphatischen Amiden, reagiert das Benzamid nicht mit *Anthranilsäure;* dagegen gelang es dem Vf., mit Hilfe von *Thiobenzamid* bei 160—162° die gewünschte Kondensation zu erzielen. Das entstandene *Phen-β-phenyl-α-oxymiazin* (I.) (Nädelchen aus A.; F. 235°; l. in SS., Alkalien; unl. in W.; zwl. in A., Eg., Lg.; ll. in Bzl., Chlf., Aceton, CS_2) erwies sich als identisch mit der von BISCHLER u. LANG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 289) durch Oxydation von Phen-β-phenylmiazin (II.) mit CrO_3 in Eg. bereiteten Substanz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2384—85. 25/7. [8/7.].)



I.



II.

STELZNER.

Ernest Charon und **Edgar Dugoujon**, *Über das Phenylpropargylidenchlorid,* $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CHCl_2$. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 94 u. 1072; C. **1903**. I. 457 u. 1344.) Der *Phenylpropargylaldehyd* wurde nach dem Verf. von MOUREU und DELANGE (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 105; C. **1901**. II. 461) dargestellt. Es lassen sich Ausbeuten von über 50% der Theorie bei der Darst. von *Acetylenaldehyden* erzielen, wenn man die Rk. mit absolut trocknen und reinen Substanzen bei 0° ausführt, die Na-Verb. des KW-stoffes allmählich auf den Ameisensäureester einwirken läfst und das Reaktionsprod., nachdem völlige oder nahezu völlige Lsg. eingetreten ist, sogleich durch tropfenweisen Zusatz von verd. Essigsäure zers. Das *Phenylpropargylidenchlorid*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CHCl_2$, entsteht durch tropfenweise Einw. des Aldehyds auf PCl_5 und fraktionierte Dest. des Reaktionsprod. im Vakuum. Kp_{22} 131—132°, sd. unter n. Druck unter teilweiser Zers., E. — 14°, D_0. 1,2435, Geruch ziemlich angenehm, ist bedeutend beständiger als das Cinnamylidenchlorid

und wird selbst durch h. W. nur langsam zers. Durch Sättigen der Acetylengruppe mittels Cl oder Br entstehen die an der Luft und gegen W. völlig beständigen *Verbb.* $C_6H_5 \cdot CCl : CCl \cdot CHCl_2$, farblose Fl., Kp_{28}. 165—167°, erstarrt bei starker Abkühlung, ohne Kristallstruktur zu zeigen, und $C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CHCl_2$, weiße Nadeln, F. 107°. — Man darf also ohne experimentelle Prüfung nicht annehmen, daß die Wirkung der Acetylengruppe nach außen eine ausgeprägtere ist, als die der Äthylengruppe. Für die Chlorsubstitution ist das Gegenteil der Fall, für Substitutionen anderer Natur kann es übrigens ganz anders sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 125—28. [13/7.*].) DÜSTERBEHN.

Léon Brunel, *Äthylenoxyd des β-Cyklohexandiols-1,2 und Derivate.* Das Äthylenoxyd des β-Cyklohexandiols-1,2, $C_6H_{10}O$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 383; C. **1903**. I. 711), bildet sich bei der Einw. von KOH oder Silberoxyd, oder der theoretischen Menge von alkoh. (weniger gut von wss.) Kalilauge auf die äth. Lsg. des Monojodhydrins, $OH \cdot C_6H_{10}J$, oder beim Trocknen dieser äth. Lsg über geschmolzenem $CaCl_2$ (Calciumoxychloridwirkung?). Zur Darst. des Oxyds versetzt man eine abgekühlte Lsg. von 100 g des Monojodhydrins in 300 ccm trocknem Ä. unter Umschütteln mit etwa dem Doppelten der theoretischen Menge an frisch gepulvertem KOH, gießt die äth. Lsg. nach 48 Stunden ab, entfernt den Ä. durch Dest. und fraktioniert den Rückstand. Farblose, sehr bewegliche Fl., Kp_{760}. 131,5°, D^{15}. 0,975, erstarrt bei — 10° noch nicht, unl. in W., ll. in A., Ä., Eg., Aceton, besitzt einen starken Geruch und einen brennenden Geschmack. Wird beim Überleiten über 170—180° h. reduziertes Ni im Gemisch mit H zu *Cyklohexanol*, $C_6H_{11}OH$, F. 16—17°, Kp. 161°, reduziert, dagegen wirken Na-Amalgam und Na + A. nur unvollkommen ein. Durch Aufnahme von W. entsteht ausschließlich das l. c. beschriebene β-o-Cyklohexandiol; die Rk. beginnt bei 80° und verläuft bei 110—115° sehr rasch. Wss., SO_2-freie Natriumbisulfitlsg. reagiert auf das Äthylenoxyd (im Rohr bei 110—115°) unter Bildung von *o-cyklohexanolsulfosaurem Na*, $OH \cdot C_6H_{10} \cdot SO_3Na + H_2O$, farb- und geruchlose Blättchen, wl. in W., fast unl. in A. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 62—64. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

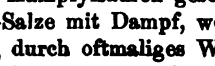
E. Rimbach u. **Ph. Schneider**, *Über die Wirkung anorganischer Verbindungen auf das Drehvermögen der Chinasäure.* Bei Zusatz von Natriummolybdat oder Ammoniummolybdat und wechselnden Mengen Natronlauge oder Ammoniak zu Lsgg. von Chinasäure steigt deren Drehungsvermögen ziemlich stark. Es erreicht bei Steigerung des Alkali- und Salzzusatzes ein Maximum. Für Chinasäure tritt die maximale Drehung ein, wenn die Lsg. auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Na_2MoO_4 enthält. Ein Überschuß von Alkali drückt die Drehung auf den Wert der freien S., resp. den diesem gleichen des neutralen einfachen Natriumsalzes der Chinasäure zurück. Für das Ammoniumsalz liegt das Maximum bei dem Verhältnis 1 Säure: 4,55 MoO_3 : $4NH_3$. Außer der Molybdänsäure bewirken auch Wolframsäure, Uransäure und Zirkonsäure eine bedeutende Verstärkung der Drehung; eine schwächere Drehungsvermehrung bewirkten Titansäure, Thordioxyd, Zinnsäure. Borsäure vermindert die Drehung der Chinasäure; Borate vermehren sie. Arsensäure und ihre Salze sowie Jodide, Chromate, Mangansalze, Silikate, Aluminium-, Barium-, Zink-, Ferro u. Wismutsalze sind fast ohne Einfluß auf das Drehungsvermögen der Chinasäure. In der Äpfelsäure, Weinsäure u. Chinasäure ist die durch Molybdän-, Wolfram-, Uran- und Zirkonverbb. hervorgerufene relative Drehungsvermehrung um so größer, je kleiner die Anzahl alkoh. Hydroxyde in den Mol. der aktiven S. ist. Wahrscheinlich ist die Ursache der Drehungsänderung auch bei der Chinasäure in der B. komplexer Verbb. zu suchen. (Z. physik. Chem. **44**. 467—86. 17/7. Bonn. Chem. Institut.) BODLÄNDER.

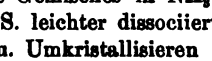
P. Genvresse und **P. Faivre**, *Einwirkung von Brom auf Pinen in Gegenwart von Wasser.* Die Einw. von Brom unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung auf Pinen in Ggw. von W. führte zu einem Öl, das bei der Wasserdampfdestillation neben unverändertem Pinen und einem in W. untersinkenden Öl, aus dem Cymol isoliert werden konnte, *Dibrompinen*, $C_{10}H_{16}Br_2$, F. 167—168°, lieferte. Die Entstehung der letzteren Verb. läfst auf Zweiwertigkeit des Pinens schliefsen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 130—31. [13/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Denaro und **G. Scarlata**, *Über einige Umwandlungen von d-Pinen und von Terpinhydrat.* Vorläufige Mitteilung. Auf mit Schnee und Eis abgekühltes $AlCl_3$ liefsen Vff. vorsichtig Monochloraceton und tropfenweise d-Pinen einwirken. Dabei, und ebenso bei Einw. von Aceton auf d-Pinen bei Ggw. von $AlCl_3$, entsteht ein O-haltiger *Körper* $C_{10}H_{16}O$, farbloses Öl, Kp. 290°. Bei Einw. von Jod auf d-Pinen und nachherigem Erhitzen mit Natriumäthylat im Wasserbade bildet sich durch Rk. des letzteren mit dem entstandenen *Tetrajodderivat*, $C_{10}H_{14}J_4$, ein *Trijodäthoxypinen*, $C_{10}H_{14}J_3O \cdot C_2H_5$. Dasselbe gibt bei Behandlung mit nascierendem H ein *Mono-* und ein weit unbeständigeres *Dijodäthoxypinen*, $C_{10}H_{14}JOC_2H_5$ und $C_{10}H_{14}J_2OC_2H_5$. — Zur Darst. von *Terpinol* empfehlen Vff. statt der bisher üblichen Methode mit verd. H_2SO_4, auf 100 g Terpinhydrat eine Lsg. von 20 g $ZnCl_2$ in 10 g W. wirken zu lassen und mit Wasserdampf zu destillieren. Bei der Einw. von (2 Mol.) HJ auf Terpinhydrat und Behandlung mit KOH entsteht anscheinend *Terpenylsäure*, $C_6H_8(OH)_2(COOH)(CH_3)$, F. 89°, während Monochloraceton neben *Terpinol*, Kp. 168°, *Cajeputol*, $C_{10}H_{18}O$, Kp. 174°, liefert. Die Unterss. sollen fortgesetzt u. besonders auch auf die Erklärung der Konstitution der beschriebenen Verbb. ausgedehnt werden. (Gaz. chim. ital. **33**. I. 393—401. 9/7. [Febr.] Palermo. Chem. Lab. d. k. Techn. Inst.) ROTH.

W. H. Perkin jun., *Sulfokampfylsäure und die isomeren α- und β-Kampfylsäuren.* In einer früheren Abhandlung (J. Chem. Soc. London **73**. 796; C. **99**. I. 111) wurde gezeigt, dafs beim Schmelzen von Sulfokampfylsäure mit Ätznatron in einem eisernen Gefäfs in der Hauptsache Isolauronolsäure (*β*-Kampfolytsäure), $C_9H_{18} \cdot CO_2H$, gebildet wird. Wie weitere Unterss. ergeben haben, beruht diese eigentümliche Umwandlung darauf, dafs das Eisen sich an der Rk. beteiligt und auf die primär entstehenden Kampfylsäuren, $C_9H_{11}CO_2H$, reduzierend einwirkt; bewirkt man die Natronschmelze der *Sulfokampfylsäure*, $C_9H_{14}O_5S$, deren Konstitution wahrscheinlich durch Formel I. ausgedrückt wird, in einer Nickelschale, so kommen die reduzierenden Wirkungen des Fe in Fortfall, und man erhält als Hauptreaktionsprod. ein Gemisch von *α-* und *β-Kampfylsäure*, $C_9H_{12}O_2$: $C_9H_{14}O_5S = C_9H_{12}O_2 + SO_2 + H_2O$; daneben entstehen geringe Mengen *α-Dikampfylsäure* (s. unten) und *α,α-Dimethylbernsteinsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Die Trennung der beiden isomeren Kampfylsäuren geschieht durch Auflösen des Gemisches in NH_3 u. Dest. der NH_4-Salze mit Dampf, wobei das NH_4-Salz der *α*-S. leichter dissociiert, als das der *β*-S.; durch oftmaliges Wiederholen dieses Verf. u. Umkristallisieren der Rohprodd. gelingt es, sowohl *α-*, wie auch *β*-Kampfylsäure in reinem Zustande zu erhalten.

Die bereits von KACHLER (LIEBIGS Ann. **169**. 183) dargestellte *α*-Kampfylsäure (II.) kristallisiert aus PAe. in vierseitigen Platten vom F. 148°, hat Kp_{740}. 248°

I. 

II. 

(fast ohne Zers.) und ist ll. in h. A., PAe., zwl. in k. PAe., fast unl. in k. W.; eine neutrale Lsg. des NH_4-Salzes gibt mit $CuSO_4$ einen hellblauen, mit Pb-Acetat

einen weifsen, mit $BaCl_2$ und $CaCl_2$ keinen Nd. — Mit PCl_5 liefert die Säure *α-Kampfylsäurechlorid*, $C_9H_{11}\cdot COCl$, Kp_{60}. 138—140°; letzteres reagiert mit äther. Anilinlsg. unter B. von *α-Kampfylsäureanilid*, $C_9H_{11}\cdot CONHC_6H_5$, farblose Prismen aus verd. A. vom F. 111—112°, die durch alkoh. KOH ziemlich leicht hydrolysiert werden; beim Erhitzen mit A. gibt das Chlorid *α-Kampfylsäureäthylester*, $C_9H_{11}\cdot CO_2C_2H_5$, Kp_{70}. 132°. — Löst man α-Kampfylsäure in Eg. und versetzt mit Eisessigbromwasserstoff, so entsteht *Dibromtetrahydro-α-kampfylsäure* (III.), prismatische Kristalle aus PAe. vom F. 156°, die sich an feuchter Luft in HBr u. α-Kampfylsäure zers.; mit 1 Mol. Br verbindet sich α-Kampfylsäure in Chloroformlsg. bei 0° im Dunkeln zu *Dibromdihydro-α-kampfylsäure* (IV.), Kristalle aus PAe., F. ca. 165

III. $CH_3\cdot C(CH_2)_2\cdot CBr\cdot CH_3$ / $CHBr\text{———}CH\cdot CO_2H$

IV. $CH\cdot C(CH_2)_2\cdot C\cdot CH_3$ / $CHBr\text{———}CBr\cdot CO_2H$

bis 170° unter Zers., ll. in A., Ä., sd. PAe., swl. in k. PAe., unl. in k. W. Durch Kochen mit W. wird diese Dibromsäure zers. unter Entw. von CO_2 u. HBr u. B. von α-Kampfylsäure und einem pfefferminzartig riechenden Öl; bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglsg. liefert sie α-Kampfylsäure; in Eg. gel. und zum Sd. erhitzt, verwandelt sie sich unter Abgabe von HBr in *Monobrom-α-kampfylsäure* (V.), Platten aus PAe., F. 107°. — Wird eine Lsg. von α-Kampfylsäure in Chlf. mit der doppelten Gewichtsmenge Br vermischt und bei gewöhnlicher Temperatur dem Sonnenlicht ausgesetzt, so entweicht viel HBr, u. es resultiert *Tribromdihydro-α-kampfylsäure* (VI.), Nadeln aus w. Eg., F. ca. 178° unter Gasentw.

V. $CH\cdot C(CH_2)_2\cdot C\cdot CH_3$ / $CBr\text{═══}C\cdot CO_2H$

VI. $CBr\cdot C(CH_2)_2\cdot C\cdot CH_3$ / $CHBr\text{———}CBr\cdot CO_2H$

Durch Erhitzen mit Na-Amalgam in verd. wss. Lsg. wird α-Kampfylsäure in die inaktive Modifikation der zuerst von WALKER (J. Chem. Soc. London **63**. 498; C. **93**. I. 783) erhaltenen *α-Kampfolytsäure* (VII.) übergeführt, farbloses Öl, Kp_{45}. 160—162°; daneben entsteht in geringer Menge eine *Säure* von der Zus. $(C_9H_{14}O_2)_2$, die vermutlich ein Kondensationsprod. aus 2 Mol. α-Kampfolytsäure darstellt: kristallinische Krusten aus Eg., die bei 205° erweichen und dann allmählich schm., Kp_{45}. 270—290° ohne starke Zers., ll. in Sodalsg. — Die genannte i-α-Kampfolytsäure verbindet sich in Chloroformlsg. mit Br bei —10° zu *i-Dibromdihydro-α-kampfolytsäure*, $C_9H_{14}O_2Br_2$, farblose Kristalle aus PAe., die bei 110° erweichen und bei 116° vollständig geschm. sind; mit rauchender HBr-Lsg. liefert sie *i-Bromdihydro-α-kampfolytsäure*, $C_9H_{15}O_2Br$, weifse Kristalle aus PAe. vom F. ca. 100°, die sehr unbeständig sind und durch Auflösen in Ameisensäure bei 35—40° in *β-Kampfolytsäure* (Isolauronolsäure) (VIII.) verwandelt werden. — Digeriert man

VII. $CH : C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$ / $CH_2\text{———}CH\cdot CO_2H$

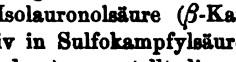
VIII. $CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot CH_3$ / $CH_2\text{———}C\cdot CO_2H$

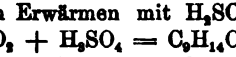
i-α-Kampfolytsäure mit 30%iger H_2SO_4, so erfolgt ebenfalls Umwandlung in β-Kampfolytsäure.

Durch $KMnO_4$ wird α-Kampfylsäure bei 0° oxydiert zu *Trioxydihydro-α-kampfylsäure* (IX.), farblose Kristalle aus Ä., die bei 145° erweichen und sich bei 148—150° unter Gasentw. und Schwärzung zers., ll. in W., A., wl. in Ä.; Ba-Salz, $Ba(C_9H_{13}O_5)_2$, Nadeln. — Zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt diese Trioxysäure in ihr Monacetylderivat, die *Acetoxydioxydihydro-α-kampfylsäure*, $C_9H_{10}(OH)_2(OCOCH_3)\cdot CO_2H$, kristallinische Krusten aus CH_3OH + Toluol, F. ca. 185° unter Zers.; CrO_3 oxydiert die Trioxysäure bei Siedehitze zu Aceton u. einer S. $C_8H_{10}O_3$, die vielleicht als *Oxydimethyltrimethylencarbonsäure*, $CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot$

CO_2H, anzusprechen ist: farblose Prismen aus W., F. 119—120°. — Wird eine Lsg. von α-Kampfylsäure in überschüssiger KOH bei —5° mit Br versetzt, so resultiert als Hauptprod. ein *Bromid* von der Zus. $C_9H_{13}OBr_3$, fast farbloses Öl vom Kp_{25}. 155—160° unter geringer Zers., welches, mit alkoh. KOH gekocht, ein *Monobromid* $C_9H_{11}Br$, Kp. 165—167°, u. ein *Dibromid* $C_9H_{12}Br_2$, Kp. 218—220°, liefert; ersteres ist ungesättigt und nimmt leicht Br auf.

Da Isolauronolsäure (β-Kampfolytsäure) beim Erwärmen mit H_2SO_4 auf 75° quantitativ in Sulfokampfylsäure übergeht: $C_9H_{14}O_3 + H_2SO_4 = C_9H_{14}O_5S + H_2O$ (PERKIN, l. c.), so stellt die vorstehend beschriebene Gewinnung der α-Kampfylsäure aus Sulfokampfylsäure indirekt eine Umwandlung der β-Kampfolytsäure in α-Kampfylsäure dar. Dieselbe Umwandlung kann auch noch auf einem andern Wege erfolgen. Löst man *β-Kampfolytsäureäthylester*, $C_9H_{13}\cdot CO_2C_2H_5$, in Chlf. u. versetzt bei 0° mit Br, so resultiert *Dibromdihydro-β-kampfolytsäureäthylester* (X.),

IX. 

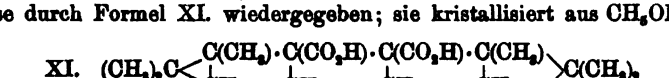
X. 

blafsgelbes, sich allmählich dunkel färbendes und unter HBr-Entw. zers. Öl; der in gleicher Weise aus *β-Kampfolytsäuremethylester* zu gewinnende *Dibromdihydro-β-kampfolytsäuremethylester*, $C_9H_{13}Br_2\cdot CO_2CH_3$, stellt gleichfalls ein gelbes Öl dar. Erhitzt man eine Lsg. des Dibromäthylesters in Eg. zum Sd., so spaltet derselbe HBr ab u. verwandelt sich quantitativ in *Brom-β-kampfolytsäureäthylester*, $C_9H_{12}Br\cdot CO_2C_2H_5$, Kp_{40}. 164—168°; dieser Ester wird durch 6-stünd. Kochen mit Diäthylanilin nur partiell entbromt, durch Kochen mit alkoh. KOH dagegen leicht in *Äthoxy-β-kampfolytsäure*, $C_9H_{12}(OC_2H_5)\cdot CO_2H$, übergeführt:

$$C_9H_{12}Br\cdot CO_2C_2H_5 + 2KOH = C_9H_{12}(OC_2H_5)\cdot CO_2K + KBr + H_2O;$$

letztere ist ein zähes Öl u. hat Kp_{25}. 174—177°. — Wird Dibromdihydro-β-kampfolytsäureäthylester 6 Stdn. lang mit dem fünffachen Volumen Diäthylanilin erhitzt, so werden 2 Mol. HBr eliminiert, und durch Hydrolyse des bei 215—216° destillierenden Reaktionsprod. mit alkoh. Kali erhält man wiederum α-Kampfylsäure.

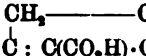
Die oben erwähnte, bei der Natronschmelze der Sulfokampfylsäure als Nebenprod. sich bildende α-Dikampfylsäure hat die Zus. $C_{18}H_{22}(CO_2H)_2$ und wird möglicherweise durch Formel XI. wiedergegeben; sie kristallisiert aus CH_3OH in farb-

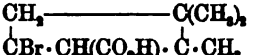
XI. 

losen Nadeln, die bei 220—225° erweichen und bei 230° schm., und ist ll. in h. A., wl. in PAe.; aus Eg. kristallisiert sie in irisierenden Platten, die 1 Mol. Eg. enthalten und bei 100° undurchsichtig werden. In konz. H_2SO_4 ist sie unverändert l. — Ag-Salz, $Ag_2\cdot C_{18}H_{22}O_4$, weifser, gelatinöser Nd.; Ca-Salz, $Ca\cdot C_{18}H_{22}O_4\cdot 2H_2O$ (?), kristallinischer, wl. Nd.; Cu-Salz, blafsblauer, gelatinöser Nd.; Pb-Salz, weifser, gelatinöser Nd. — Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck geht α-Dikampfylsäure in α-Kampfylsäure über; in Sodalsg. gel. und mit $KMnO_4$ erhitzt, liefert sie *Dioxy-α-dikampfylsäure*, $C_{16}H_{20}(OH)_2(CO_2H)_2$, mikroskopische Nadeln aus verd. HCl, die bei ca. 245° erweichen und bei 255—257° unter Zers. und Gasentw. schm., wl. in Ä., ll. in W. — Ag-Salz, $Ag_2\cdot C_{18}H_{22}O_6$, amorpher Nd.; Diacetylderivat, $C_{16}H_{20}(OCOCH_3)_2(CO_2H)_2$, sechsseitige Platten, F. 174—175°.

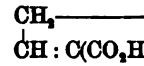
Die durch oftmaliges Umkristallisieren aus verd. Essigsäure zu reinigende β-Kampfylsäure (XII.) bildet farblose Platten vom F. 105—106°, ist sll. in A., Ä., swl. in W. u. hat Kp_{120}. 192°, Kp_{740}. ca. 248° unter geringer Zers.; durch Kochen mit Na-Amalgam in wss. Lsg. wird sie im Gegensatz zu α-Kampfylsäure nicht an-

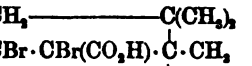
gegriffen. — Ag-Salz, $Ag \cdot C_9H_{11}O_2$, weifser, kristallinischer Nd.; Cu-Salz, blafsgrüner Nd.; das Pb-, Zn- und Cd-Salz bilden weifse, amorphe Ndd. — Mit HBr verbindet sich β-Kampfylsäure in Eisessiglsg. lediglich zu *Isobromdihydro-β-kampfylsäure* (XIII.), Kristalle aus PAe., F. ca. 137—138°, wl. in sd. PAe., swl. in k. PAe.; diese

XII. 

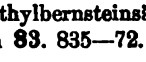
XIII. 

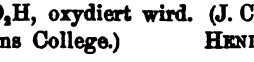
S. ist isomer mit der früheren (l. c.) beschriebenen Bromdihydro-β-kampfylsäure (XIV.) vom F. 130° (l. c. wurde F. 128—129° angegeben), unterscheidet sich aber von ihr dadurch, dafs sie beim Erhitzen sofort unter HBr-Entw. zersetzt wird. Beim Kochen mit W. zerfällt die Isosäure gleichfalls, und zwar quantitativ in HBr und β-Kampfylsäure. Digeriert man die Isobromsäure mit methylalkoh. Kali, so wird das Br-Atom durch OCH_3 ersetzt, und es resultiert *Methoxydihydro-β-kampfylsäure*, $C_9H_{12}(OCH_3) \cdot CO_2H$, kristallinische Krusten aus PAe., F. 94°, all. in A., h. PAe.; Ag-Salz, $Ag \cdot C_{10}H_{15}O_3$, wl., käsiger Nd. — β-Kampfylsäure addiert in Eisessig- oder Chloroformlsg. leicht 2 Atome Br u. gibt *Dibromdihydro-β-kampfylsäure* (XV.), Platten aus Bzl., F. ca. 172° unter Zers., ll. in A., h. Bzl., fast unl. in

XIV. 

XV. 

k. PAe.; wird diese Verb. in der Kälte mit alkoh. Kali digeriert oder mit Essigsäure oder Diäthylanilin gekocht, so entsteht unter Austritt von 1 Mol. HBr *Brom-γ-kampfylsäure* (XVI.), farblose Platten aus PAe., F. 152°, ll. in A., h. PAe., wl. in k. PAe., fast unl. in W., beständig gegen Zn + Eg. u. gegen Na-Amalgam. — $KMnO_4$ verwandelt die β-Kampfylsäure in sodaalkal. Lsg. bei 0° in *Ketodioxydihydro-β-kampfylsäure* (XVII.), zäher Sirup, der in wss. Lsg. durch CrO_3 zu Aceton

XVI. 

XVII. 

u. α,α-Dimethylbernsteinsäure, $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, oxydiert wird. (J. Chem. Soc. London **83**. 835—72. Juli. Manchester. The Owens College.) HENLE.

Heinr. Haensel, *Neue ätherische Öle. Fichtenknospenöl*, hellbraunes Öl von wundervollem Geruch, D^{15}. 0,9338, ll. in Ä., PAe., Chlf., 90%ig. A., $\alpha^{20} = -0{,}38°$, Ausbeute 0,288%. — *Grindeliaöl*, aus dem getrockneten Kraut von Grindelia robusta durch Dest. mit gespanntem Wasserdampf zu 0,28%, dunkelbraunes, eigentümlich und stark, aber nicht gerade angenehm riechendes Öl, D^{15}. 0,9582, klar l. in Ä., Amylalkohol und Chlf., nur trübe l. in A., Bzl. und CS_2, $\alpha = -8{,}08°$. — *Sandarakharzöl*, goldgelbes Öl von aromatischem Geruch und kampferartig bitterem Geschmack, D^{15}. 0,8781, $\alpha^{20} = +67{,}60°$, Kp. 167—170°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, einschliefslich Eg. (Pharm. Ztg. **48**. 574. 18/7. Pirna.) DÜSTERBEHN.

Jules Schmidlin, *Einwirkung von Natrium auf Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol; Bildung von Triphenylmethan und Hexaphenyläthan.* Vf. erhielt, als er metallisches Na auf ein Gemisch von Chlorbenzol und CCl_4 in Ggw. von viel Bzl. bei gewöhnlicher Temperatur einwirken liefs und nach beendigter, allmählich lebhaft gewordener Rk. das Prod. destillierte, an Stelle des erwarteten Tetraphenylmethans nur Diphenyl und ein Gemisch von KW-stoffen, aus dem er Triphenylmethan und Hexaphenyläthan isolieren konnte. Es dürfte zunächst Triphenylmethanchlorid entstanden, und die Rk. in folgendem Sinne verlaufen sein:

$$3C_6H_5Cl + CCl_4 + 6Na = (C_6H_5)_3CCl + 6NaCl,$$
$$(C_6H_5)_3CCl + H_2 = (C_6H_5)_3CH + HCl,$$
$$2(C_6H_5)_3CCl + Na_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C(C_6H_5)_3 + 2NaCl.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 59—60. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. B. Cartmel, *Anomale Dispersion und selektive Absorption von Fuchsin.* Für festes Fuchsin wurden die diesbezüglichen Werte ermittelt und einer theoretischen Beleuchtung unterworfen. (Philos. Mag. [6] **6**. 213—27. 1/8. Washington. National Bureau of Standards.) MITTASCH.

E. Erlenmeyer jun., *Über labile und stabile Crotonlaktone.* Nach THIELE (LIEBIGS Ann. **306**. 87. 319. 144; C. **99**. II. 49; **1902**. I. 101) entstehen bei der Einw. von Acetanhydrid u. konz. H_2SO_4 auf γ-Ketonsäuren β,γ-ungesättigte Laktone, welche, falls stabil, auch beim Erhitzen mit Acetanhydrid bestehen bleiben, anderenfalls aber hierbei in α,β-ungesättigte stabile Crotonlaktone übergehen. — Im Gegensatz hierzu bilden sich nach Beobachtungen des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 919; C. **1903**. I. 1030) aus α-Oxolaktonen primär α,β-ungesättigte Laktone, welche sich, falls labil, zu β,γ-ungesättigten Verbb. isomerisieren. — Das aus Anisaldehyd und Phenylbrenztraubensäure leicht erhältliche *β-Phenyl-γ-anisyl-α-oxobutyrolakton* (I.) ergibt bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub u. Eg., neben wenig ungesättigter S., zwei ungesättigte Laktone, von welchem das labile bei 105°, das stabile bei 122° schm. Durch längeres Kochen mit Eg. geht die labile Form in die stabile über, durch Aufspaltung entsteht aus beiden dieselbe γ-Ketonsäure. — Obigen Ausführungen gemäfs, mufs das labile Lakton α,β-ungesättigt (II.), das stabile dagegen

I. $C_6H_5\cdot C(-O-CO)-CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$ (CO·CO·O) II. $C_6H_5\cdot C(-O-CH)=CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$ (CH·CO·O)

β,γ-ungesättigt (III.) sein. In Sinne dieser Formeln liefert nur das stabile Lakton beim Erwärmen mit Benzaldehyd u. Anilin (besser Piperidin) die *Bensalverb.* IV.;

III. $C_6H_5\cdot C(-O-CO)=C\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$ ($CH_2\cdot CO\cdot O$) IV. $C_6H_5\cdot C(-O-CO)=C\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$ ($C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot O$)

orangegelbe Nadeln; F. 193°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2523—25. 25/7. [29/6.] Strafsburg. Chem. Inst. von ERLENMEYER & KREUTZ.) STELZNER.

Carl Forch, *Die spezifische Wärme der Lösungen von Naphtalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.* Die spezifische Wärme des gelösten Naphtalins ist etwa 0,354 in den Lagg. in CS_2, Toluol, Bzl. und Chlf., 0,427 in Ä. Die spezifische Wärme des festen Naphtalins ist etwa 0,32, des flüssigen 0,41. (Ann. der Physik **12**. 202—10. 21/7. Darmstadt. Physik. Inst.) BODLÄNDER.

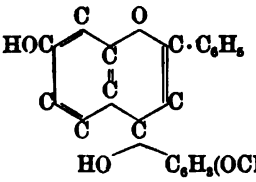
Carl Forch, *Die bei dem Lösen von Naphtalin in verschiedenen Lösungsmitteln auftretende Wärmetönung.* Die Lösungswärme in Toluol, Chlf. und Bzl. und vielleicht in CS_2 ist unabhängig von der Verdünnung. Sie beträgt für Lagg. in CS_2 35,04 cal., Toluol 32,6, Bzl. 32,26, Chlf. 27,04. Bei Lagg. in Ä. steigt die Lösungswärme mit der Konzentration von 28,07 bei 1,63% bis 29,26 bei 8,44%. Die Schmelzwärme des Naphtalins ist 35,6. (Ann. der Physik **12**. 211—17. 21/6. Darmstadt. Physik. Inst.) BODLÄNDER.

A. Binz, *Zur Theorie der Indigoreduktion.* In Verfolgung einer von HABER (Z. physik. Ch. **32**. 258; C. **1900**. I. 578) begonnenen polemischen Diskussion über die Theorie der Indigoreduktion weist Vf. auf die Ergebnisse seiner Arbeit mit

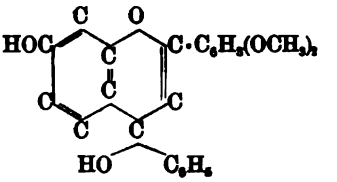
A. Walter (S. 122) hin. Dafs Indigo durch Wasserstoff reduziert werden kann, wie Haber voraussetzt, ist bisher noch unbewiesen. (Z. f. Elektrochemie 9. 599 bis 600. 23/7. [5/7.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) Woy.

Carl Bülow u. **Gustav Riess.** *Chinoide Benzopyranolabkömmlinge aus 3,5-Dimethoxybenzoylacetophenon.* I. Aus der grofsen Leichtigkeit, mit der 1,3-Diketone sich mit Hydroxylamin und Hydrazinen unter Ringschlufs kondensieren lassen, mufs geschlossen werden, dafs von den beiden „Ketogruppen" eine in der Carbonyl-, die andere in der Enolform wirkt. Eine Entscheidung der Frage, welche von ihnen als —C:O, welche als =C·OH in Rk. tritt, dürfte, da dies aus den Endprodd. der Kondensation noch nicht erschlossen werden konnte, durch systematische Bearbeitung des Benzopyranolgebietes möglich sein. Da nämlich nachgewiesenermafsen bei der Kombination von Benzoylaceton mit Resorcin das Phenyl in ortho-, das Methyl in para-Stellung zum Pyranolsauerstoff zu stehen kommt, so läfst sich folgern, dafs in der Ketoenolform des Benzoylacetons die Enolgruppe dem Phenyl, die Ketogruppe dem Methyl benachbart ist. Ähnliche Schlüsse erlauben die Rkk. zwischen Benzoylacetophenon, bezw. Benzoyltraubensäure (vgl. S. 294) mit 1,3-Dioxybenzolen. Diese Untersuchungsergebnisse sind von gewisser Bedeutung für die Frage nach der Konstitution des neuen, von den Vff. aus Resorcin und 3,5 Dimethoxybenzoylacetophenon gewonnenen Reaktionsprod. Demselben können primär die Formeln I. und II. zugeschrieben werden. Verb. I würde durch Spaltung in

I.



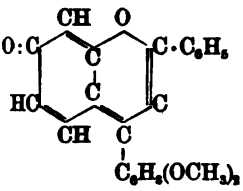
II.



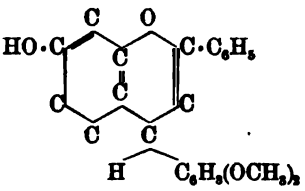
der Hauptrk. als charakteristisches Spaltungsprod. 2,4-Dioxy-3',5'-dimethoxybenzophenon, Verb. II. dagegen Benzoresorcin liefern. Keine von den beiden Verbb. konnte jedoch von den Vff. aufgefunden werden. Da nun aber in einem anderen früher behandelten Falle (bei der Spaltung des 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols), die Auffindung des Benzoresorcins ohne Mühe gelang, glauben die Vff., dafs sie es auch unter den Spaltungsprodd. der neuen Kombination hätten entdecken müssen, wenn es darunter vorhanden gewesen wäre. Die nicht gelungene Isolierung des 2,4-Dioxy-3',5'-dimethoxybenzophenons erscheint den Vff. weniger auffallend, da das kompliziert gebaute Keton einem Zerfall leichter ausgesetzt ist. Aufserdem konnten dessen von der Theorie geforderten Spaltungsstücke nachgewiesen werden. Danach erfolgt also, wie die Vff. annehmen, die Kuppelung zwischen Resorcin und 3,5 Dimethoxybenzoylacetophenon unter B. der Verb. I., woraus folgt, dafs in dem angewandten 1,3-Diketon wieder die Enolgruppe dem Phenyl benachbart ist. Die neue, als *2-Phenyl-4-(3',5'-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol*] zu bezeichnende Kombination liefert mit stärkeren SS. kristallwasserhaltige Salze, mit Pikrinsäure aber ein um 1 Mol. H_2O ärmeres Salz; der diesem Salz zu Grunde liegenden Base ist daher im Einklange mit den Bülow-Wagnerschen Untersuchungsergebnissen über das Kupplungsprod. aus Resorcin und Benzoylbrenztraubensäure (vgl. S. 294) die chinoide Form III. zuzuschreiben. Der freien Base kommt im exsikkatortrockenen Zustande die Formel $C_{23}H_{20}O_5$ zu, sie verliert jedoch schon durch Trocknen bei 50° nahezu vollkommen 1 Mol. H_2O. Die Vff. schliefsen daraus, sowie aus dem Umstande, dafs die Acydilierung der freien Base auf keine Weise gelang, dafs sie wahrscheinlich eine labile hydratische Form des Chinoins (III.) darstellt. In Übereinstimmung mit dieser Annahme liefert die Base

mit Hydroxylamin ein N-haltiges Präparat, dessen N-Gehalt einem Oxim entspricht, sowie mit Natriumbisulfit ein (nur in kalter Lsg. beständiges) Additionsprod. Das neue Benzopyranol gleicht in diesem letzteren Verhalten der Rosolsäure und dem Aurin, dessen chinoide Form jetzt allgemein angenommen ist. Diese Ähnlichkeit äufsert sich auch bei der Einw. reduzierender Mittel auf das neue Benzopyranol. Es ist gelungen, durch Anlagerung von 2 Atomen H eine farblose Verb. (IV.) darzustellen, die keine salzbildenden Eigenschaften mehr besitzt und durch Oxydation wieder in die Muttersubstanz zurückverwandelt wird. Erfolgt die Reduktion in eisessigsaurer Lsg., bis die Küpeneigenschaft verschwunden ist, so treten unter gleichzeitiger Acetylierung 4H-Atome in das Molekül ein unter Bildung der Verbindung V. — Die neue Benzopyranolbase zeigt ebenso wie die BÜLOW-WAGNER-

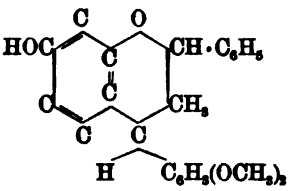
III.



IV.



V.



sche 2-Phenyl-7-oxy[1,4-benzopyranol]-4-carbonsäure in konz. schwefelsaurer Lsg. keine Fluoreszenz.

Experimenteller Teil. Leitet man in eine Lsg. von Dimethoxybenzoylacetophenon und Resorcin in Eg. trocknen HCl zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Eiskühlung ein, so erhält man nach 12stündigem Stehen das *Hydrochlorid des 2-Phenyl-4-(3',5'-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols]*. $C_{23}H_{19}O_4 \cdot HCl + 1^1/_2\ H_2O$ spaltet in feuchtem Zustande zl. W. und HCl ab, so daſs eine direkte Kristallwasserbestimmung unmöglich ist; goldgelbe Blättchen aus HCl-haltigem sd. A., l. in konz. H_2SO_4 ohne Fluoreszenz; dissociiert durch W.; färbt Pyridin rot und wird in alkoh. Lsg. durch Natriumbisulfit rasch entfärbt; durch Zusatz von Na-Acetatlsg. zur alkoh. HCl-haltigen Lsg. liefert es das freie *2-Phenyl-4-(3',5'-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]*. $C_{23}H_{20}O_4$ rote Nädelchen vom F. 110° (sintert bereits bei 75°); ll. in A., Bzl., Chlf. und Eg., wl. in Lg., fast unl. in W., in trocknem Zustand in NaOH unl., woraus zu folgen scheint, daſs die Base in chinoider Form vorliegt. Pikrat, $C_{23}H_{19}O_4 \cdot C_6H_2O_7N_3$ orangefarbige Nädelchen oder Blättchen, die sich von 220° an zers. Chloroplatinat, $C_{46}H_{38}O_8PtCl_6$, orangegelbe Nadeln. Sulfat, $C_{23}H_{19}O_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 1^1/_2H_2O$, orangerote Nadeln vom F. 220—230°; verliert einen Teil seines Kristallwassers im Vakuum, den Rest bei 95°; dem Salz liegt die chinoide Form der Base zu Grunde.

Durch Reduktion des Hydrochlorids mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lsg. entsteht *2-Phenyl-4(3',5'-dimethoxy)-phenyl-7-oxy[1,4-dihydropyran]*, $C_{23}H_{22}O_4$; amorphes, weifses Pulver, F. ca. 110°, unl. in Lg., sonst ll. Acetylverb. $C_{25}H_{24}O_5$, B. durch Reduktion des Hydrochlorids mit Zn und Eg. bei Ggw. von Essigsäureanhydrid; gelbliche Flocken, die zwischen 120—125° schm.; ll. in A., Eg. und Bzl.; unl. in Lg. und W.; wird beim Reiben elektrisch. —

Versetzt man das Hydrochlorid in alkoh. Lsg. mit Na-Bicarbonat u. fügt salzsaures Hydroxylamin hinzu, so erhält man ein Oxim $C_{23}H_{19}O_4N$, welches sich ebenfalls von der chinoiden Form der Base ableitet; weifs und amorph; l. in A., Chlf. und Bzl. mit gelblicher Farbe, ebenso in Alkalien, unl. in Lg.; schm. gegen 60—65°; oximiert man in alkoh. salzsaurer Lsg. bei 160°, so entsteht das früher schon beschriebene *3-Phenyl-5-[3',5'-dimethoxyphenyl]-isoxazol*, $C_{23}H_{15}O_3N$.

Die Spaltung des Hydrochlorids erfolgte mit 15%iger KOH unter Rückfluſs;

als wasserdampfflüchtige Prodd. wurden Methylphenylketon und *3,5-Dimethoxybensophenon*, $C_{15}H_{14}O_3$, erhalten; charakterisiert durch sein Semicarbazon, $C_{11}H_{15}ON_3$, F. 192°, und sein p-Nitrophenylhydrazon F. 156°; im Destillationsrückstand blieben Resorcin und 3,5-Dimethoxybenzoesäure, F. 180°. — (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2292—2303. 11/7. [27/6.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Carl Renz, *Über Verbindungen von Metallhaloiden mit organischen Basen.* Durch die folgenden Verbb. will der Vf. einige Lücken ausfüllen. *Indiumchloridpyridin*, $ZnCl_3(C_5H_5N)_3$, weiße Nadeln. — *Indiumchloridpyridinchlorhydrat*, $ZnCl_3(C_5H_5NHCl)_3$, weiße Kristalle. — *Indiumchloridchinolinchlorhydrat*, $ZnCl_3(C_9H_7NHCl)_4$, weiße Nädelchen. — *Niobchloridpiperidin*, $NbCl_5(C_5H_{11}N)_3$, weiße, zu Sternen gruppierte Nadeln. — *Niobjodidpyridinjodhydrat*, $NbJ_5(C_5H_5NHJ)_3$, lange, braune Nadeln. — *Rutheniumchloridchinolinchlorhydrat*, $RuCl_3(C_9H_7NHCl)_3$, rotbraune Nadeln. — *Iridiumchloridpyridin*, $IrCl_4(C_5H_5N)_2$, hellbraunes Kristallpulver. — *Iridiumchloridchinolin*, $ZrCl_4(C_9H_7N)$, rotbraunes Kristallpulver. — *Berylliumchloridchinolin*, $BeCl_2(C_9H_7N)_2 + H_2O$, schwach gelbgefärbte Nadeln. — *Thalliumchloriddichinolin*, $TlCl_3 \cdot (C_9H_7N)_2$, weiße Blättchen. — *Thalliumjodidchinolin*, $TlJ_3 \cdot C_9H_7N$, rote Kristalle. — *Goldchloridpyridin*, $AuCl_3(C_5H_5N)$, citronengelbes Kristallpulver. — *Goldchloridchinolin*, $AuCl_3(C_9H_7N)$, gelbe Kristalle. — *Urantetrachloridchinolin*, $UCl_4(C_9H_7N)$, kleine, gelbe Kristalle. Hieran schließt der Vf. eine tabellarische Übersicht über die Doppelverbb. bisher untersuchter Metallhaloide mit Pyridin und Chinolin. (Z. anorg. Ch. **36**. 100—18. 23/7. [29/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Zd. H. Skraup, *Über sterische Behinderung.* Während Cinchonin und Allocinchonin sowohl die für Hydroxylverbb., wie auch die für die Ggw. einer Vinylgruppe charakteristischen Rkk. geben, erweisen sich α- und β-Isocinchonin bekanntlich den Hydroxylreagenzien gegenüber als gänzlich indifferent, und das den ungesättigten Verbb. eigene Additionsvermögen kommt bei ihnen nur in geringem Maße zum Ausdruck, obwohl es auf Grund der bisherigen Unterss. keinem Zweifel unterliegt, daß Cinchonin, Allocinchonin, α-Isocinchonin und β-Isocinchonin sämtlich als strukturisomer zu betrachten und demgemäß auch in den beiden Isobasen eine OH- wie eine Vinylgruppe anzunehmen sind. Erklären kann man sich das eigenartige Verhalten der Isobasen, wenn man unter Zugrundelegung der KÖNIGSschen Cinchoninformel annimmt, daß im α- und *β-Isocinchonin* die Hydroxyl- und Vinylgruppe einander benachbart sind und sich infolgedessen gegenseitig in ihren Rkk. behindern.

Quantitative Messungen betreffs der Acetylierung des *Cinchonins* und des *Allocinchonins* ergaben, daß Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtszustand bei beiden Basen annähernd gleich sind. — Für die Darst. des *α-Iso-ψ-cinchonicins* (vgl. SKRAUP und ZWERGER, Monatshefte f. Chemie **21**. 535; C. **1900**. II. 636) erwies es sich als zweckmäßig, das Erhitzen des α-Isocinchonindisulfats auf 140° im Vakuum vorzunehmen, die Umlagerung in die mit Phenylhydrazin nicht reagierende Pseudobase verläuft dann nahezu quantitativ. Letztere kristallisiert aus h. ammoniakal. Lsg. in mkr., kristallwasserhaltigen Nadeln vom F. 100—102°; ihr Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HCl + 3^1/_2H_2O$, bildet weiße Schüppchen und ist all. in W., ll. in A., unl. in Ä. Für α-Iso-ψ-cinchonicin wurde $[\alpha]_D = -0{,}04°$, für die β-Base $[\alpha]_D = +4{,}9°$ gefunden. (Monatshefte f. Chemie **24**. 311—34. 17/7. [19/3.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HENLE.

C. Ulpiani und **E. Pannain**, *Einwirkung des Formaldehyds auf den Nitromalonester und auf das Nitromalonamid.* Die Kondensation zwischen Nitromalonester und Formaldehyd verläuft in sehr komplizierter Weise und führt, wie Vf.

durch Gleichungen veranschaulicht, zu einem Prod. der Formel I. Dasselbe gibt bei gleichzeitiger Einw. von NH_3 und Formaldehyd das *Amid der β-Methylenhexahydropyrimidin-α,γ-dicarbonsäure* (Formel II.), dessen Konstitution aus den im

$$\text{I.}\quad CH_2 : C\begin{matrix}\diagup C(CO_2C_2H_5) : NO_2 \\ \diagdown C(CO_2C_2H_5) : NO_2\end{matrix}\!\!>CH_2 \qquad \text{II.}\quad CH_2 : C\begin{matrix}\diagup CH(CONH_2)-NH \\ \diagdown CH(CONH_2)-NH\end{matrix}\!\!>CH_2$$

experimentellen Teile wiedergegebenen Tatsachen gefolgert wird, und das auch in ganz gleicher Weise mittels CH_2O u. NH_3 aus dem Nitromalonamid erhalten wird.

Experimenteller Teil. Eine Lsg. von 10 g des NH_4-Salzes des Nitromalonesters in 50 ccm W. wird mit 15—20 ccm einer 40%ig. CH_2O-Lsg. behandelt. Aus Essigsäure scheiden sich kleine, weiſse Kristalle der Zus. $C_{11}H_{14}O_8N_2$ ab, F. 46°, die sich bei Einw. von k. Natriumalkoholat oder im w. HCl sowie beim Erhitzen über 100° zers. und bei Behandlung mit überschüssigem CH_2O u. NH_3 das *Amid der β-Methylenhexahydropyrimidin-α,γ-dicarbonsäure*, $C_7H_{12}O_2N_4$, liefern. Nadeln, l. in W., A. u. Acetessigester, besonders in der Wärme, gegen 170° unzers. sublimierbar. Hg-Derivat, $C_7H_{12}O_2N_4 \cdot HgCl_2$, aus W. und A. weiſse Nadeln, F. 187° unter Zers. Ag-Derivat, $C_7H_{12}O_2N_4 \cdot AgNO_3$, dünne, weiſse, am Licht gelblich werdende Nadeln, F. gegen 206°. Chlorhydrat, $C_7H_{12}O_2N_4 \cdot HCl$, weiſse, monokline Kristalle, F. 196° unter Zers. Jodhydrat, $C_7H_{12}O_2N_4 \cdot HJ$, aus A. gelbliche Nadeln, F. etwa 202°. Bei der Einw. von KNO_2 (15 g) in 500 ccm W. auf eine wss. Lsg. des Amids (10 g) unter allmählichem Zusatz von 180 ccm n. H_2SO_4 entsteht, indem nicht nur die NH- in N(NO)-Gruppen verwandelt, sondern auch eine labile Methylengruppe entfernt wird, die *Nitrosoverb.* $C_6H_{10}O_4N_6$, aus A. rektanguläre Tafeln und hexagonale Prismen, aus Chlf. hexagonale Prismen, F. 192—193°. Bei der Einw. von Br in Eg. liefert die wss. Lsg. des Amids ein *Bromprod.*, $C_7H_{12}O_2N_4Br$, Nadeln, das beim Erhitzen in W., A. oder Essigsäure unter Bromabspaltung das *Bromhydrat* des Amids, F. etwa 196°, liefert. Wie vorauszusehen war, entstand das Amid auch aus Nitromalonamid durch Einw. von NH_3 und Formaldehyd in fast theoretischer Ausbeute. Aus diesen beiden Bildungsweisen, sowie aus dem Verhalten gegen HNO_2 u. Br sowie der Abspaltung von CH_2O beim Erhitzen mit konz. SS. ergibt sich die Konstitution des Amids. Weitere Unterss. sollen folgen. (Gaz. chim. ital. **33**. I. 379—93. 9/7. 1903. [November 1902.] Rom. Chem. Inst.) ROTH.

M. Siegfried, *Zur Kenntnis der Hydrolyse des Eiweiſses.* Während Gelatine beim Kochen mit HCl weitgehend aufgehalten wird, macht die Hydrolyse bei Behandlung mit 12,5%ig. HCl im Brutschrank bei der B. eines sehr resistenten Prod. halt, dessen Entstehung sich durch Eintritt konstanten Drehungsvermögens kund gibt. Zu seiner Isolierung wurde das SIEGFRIEDsche Leimpepton (vgl. S. 209) oder auch Gelatine selbst 7—12 Tage mit der zehnfachen Menge HCl von 12,5% bei 38° belassen, mit Phosphorwolframsäure gefällt, mit $Ba(OH)_2$ die freie Base dargestellt u. letztere in vacuo eingeengt. Sie bildet einen stark alkalisch reagierenden Sirup, das aus der Luft CO_2 anzieht und starke Biuretrk. gibt. Die Verwandlung desselben ins Chloroplatinat führt zu keiner ganz konstanten Verb. Eine solche ist aber das Sulfat $(C_{21}H_{39}N_9O_3)_2 \cdot (H_2SO_4)_5$, das aus dem Pt-Salz durch erneute Überführung ins Phosphorwolframat, freie Base und darauf folgendem Versetzen mit H_2SO_4, sowie Ausfällung mit A. erhalten wird u. bei 70° konstantes Gewicht annimmt. Ausbeute an reinem Prod. 3,5 g aus 400 g Gelatine. Bei mehrfacher Umfällung ändert sich die Zus. nicht im geringsten, so daſs an der Einheitlichkeit der Verb. nicht zu zweifeln ist; hierfür spricht auch die Existenz eines kristallisierten Phosphorwolframats. Dieses, das das erste deutlich kristallisierte Salz eines Peptons ist, erhält man aus dem reinen Sulfat über die freie Base durch Fällung mittels Phosphorwolframsäure und Lösen des Nd. in H_2O

von 70°, aus dem es beim Erkalten gleichmäfsig kristallisiert. Die β-Naphtalinsulfoverb., dargestellt nach E. Fischer u. Bergell, hat die Zus. $C_{21}H_{24}N_2O_6 \cdot (C_{10}H_7SO_3)_2 + H_2O$. F. 137—138°, wl. in k. H_2O, l. in h. H_2O, A., Methylalkohol, $CHCl_3$, unl. in Bzl., Lg. und CS_2.

Für die Basen dieser Gruppe schlägt S. den Namen Kyrine (τὸ κῦρος = der Kern) vor, für die aus Leim Glutotyrin. Die Hydrolyse des Glutotyrins ergab nach bekannten Methoden die Abwesenheit von Amidstickstoff, dagegen die Anwesenheit von Arginin, Lysin, Glutaminsäure und wahrscheinlich von Glykokoll. Die quantitativen Verss. machen folgende Spaltung des Glutokyrins sehr wahrscheinlich:

$$C_{21}H_{30}N_6O_6 + 4H_2O = \underset{\text{Glykokoll.}}{2C_4H_{10}N_2O_4} + \underset{\text{Glutaminsäure.}}{C_5H_9NO_4} + \underset{\text{Lysin.}}{C_6H_{14}N_2O_2} + \underset{\text{Arginin.}}{C_6H_{14}N_4O_2}$$

Die Stabilität des Glutokyrins macht auch eine physiologische Bedeutung desselben, namentlich eine Beziehung zu den Protaminen wahrscheinlich, die vielleicht anhydrische Polymere der Kyrine sind. (Verhandl. d. Kgl. Sächs. Gesellschaft d. Wissensch. zu Leipzig. 2/3.) Neuberg.

Emil Fischer, *Nachtrag zur Hydrolyse des Kaseïns und Seidenfibroins durch Säuren.* Über den Gehalt des Kaseïns an den beiden Oxyaminosäuren, Oxypyrrolidincarbonsäure und Serin, liegen bisher keine Angaben vor. Vf. erhielt aus den Esterfraktionen 95—130° und 60—95° (bei 0,25° mm) des Kaseïns Serin in einer Ausbeute von 0,5% u. nach dem beim Leim angegebenen Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2660; C. **1902**. II. 597). Oxypyrrolidincarbonsäure in einer Ausbeute von 0,23%. Bei der Unvollkommenheit der angewandten Isolierungsmethoden dürfte der wahre Gehalt an diesen Oxyaminosäuren erheblich gröfser sein.

Seidenfibroin, dafs in mehrfachen Beziehungen von den gewöhnlichen Eiweifskörpern abweicht, besitzt einen auffallend geringen Gehalt an α-Pyrrolidincarbonsäure und, was damit parallel zu gehen pflegt, an Diaminosäuren. Zur Isolierung der letzteren diente folgendes Verfahren. Das Fibroin wurde mit H_2SO_4 hydrolysiert, und nach Entfernung der letzteren das Tyrosin durch Kristallisation abgeschieden. Die Mutterlauge wurde in vacuo zur Trockene verdampft und mit A. die Pyrrolidincarbonsäure ausgezogen. Durch vorsichtigen Zusatz von Ä. zum A.-Extrakt kristallisiert α-Pyrrolidincarbonsäure aus, und zwar 0,6 g bei Verarbeitung von 200 g Ausgangsmaterial. Aus dem Filtrat fällt durch mehr Ä. eine hygroskopische, amorphe M., die vermutlich eine neue Aminosäure einschliefst und beim Kochen in wss. Lsg. einen ausgesprochenen Geruch nach Fleischextrakt verbreitet. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 155—58. 31/7. [26/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Universität.) Neuberg.

Emil Fischer u. **Emil Abderhalden**, *Über die Verdauung einiger Eiweifskörper durch Pankreasfermente.* Während α-Pyrrolidincarbonsäure bei der Hydrolyse von Proteïnstoffen mittels Säuren wie Alkalien entsteht, ist ihre B. bei enzymatischer Spaltung nicht sicher, da bei ihrer Isolierung mit Hilfe der Estermethode eine nachträgliche Abspaltung durch HCl aus einem gröfseren Komplex nicht ausgeschlossen ist. Eine genaue Verfolgung der Trypsinverdauung von Kaseïn ergab, dafs auch bei monatelang fortgesetzter Enzymeinwirkung keine mit den gewöhnlichen Methoden (d. h. ohne Veresterung) nachweisbare Menge von Pyrrolidincarbonsäure entsteht; dagegen findet sich in der Verdauungslsg. ein polypeptidartiger Stoff, der gegen das Enzym gänzlich resistent ist und beim Kochen mit HCl fast die gesamte im Kaseïn überhaupt vorhandene Quantität der α-Pyrrolidincarbonsäure, sowie des Phenylalamins liefert. Der genannte polypeptidartige Stoff ist durch Phosphorwolframsäure fällbar und dadurch leicht von Monoamino-

säuren trennbar; durch das Fehlen der Biuretrk. unterscheidet er sich von den eigentlichen Peptonen. Bei Hydrolyse mit kochender HCl entstehen α-Pyrrolidincarbon, Phenylalanin, Alanin, Leucin, Glutaminsäure, event. noch Diaminosäuren. Ein solcher polypeptidartiger Stoff entsteht in gleicher Weise aus Kasein, Edestin, Hämoglobin, Ovalbumin, Fibrin, Serumglobulin; ob derselbe in allen Fällen identisch und einheitlich ist, bleibt noch zu entscheiden. Durch die Beobachtung der Resistenz eines Teiles des Eiweifsmoleküls gegen Pankreasenzyme kommen die Anschauungen von KÜHNE wieder zu Ehren; auch M. SIEGFRIED hat neuerdings (S. 209) die B. resistenter Peptone bei kurzdauernder Pankreasverdauung beobachtet, die nach den vorliegenden Erfahrungen offenbar bei längerer Dauer in den polypeptidartigen Stoff übergehen. Bezüglich der Dauer und Mengenverhältnisse der einzelnen Versuche siehe das Original. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 81—94. 4/7. [11/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

P. A. Levene, *Darstellung und Analyse einiger Nukleïnsäuren.* V. Mitteilung. *Pyrimidinbasen der Lebernukleïnsäure.* Die Lebernukleïnsäure wird am besten gereinigt, indem man ihr Cu-Salz zur Hälfte mit wss. HCl zers., das saure Cu-Salz sodann in alkal. Seignettesalzlsg. löst, mit HCl ausfällt und diese Prozedur bis zur Biuretfreiheit des Prod. wiederholt. Eine nicht ganz reine S. gab bei der Hydrolyse Furfurol und eine Lsg., aus der ein Hexosazon vom 250°(?) gewonnen werden konnte. Nach bekannten Methoden wurden aus 140 g S. isoliert: 0,7 g Thymin, 4,0 g Cytosinpikrat und Spuren von Uracil; bemerkenswerterweise überwiegt in anderen Nukleïnsäuren Thymin die Menge des Cytosins. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 133—35. 31/7. [20/6.] New-York. Physiol.-chem. Abteil. d. Pathol. Inst. d. Staatskrankenhäuser.) NEUBERG.

A. Schittenhelm u. **F. Schröter**, *Über die Spaltung der Hefenukleïnsäure durch Bakterien.* I. Mitteilung. Colibakterien spalten auf eiweifsfreiem Nährboden (USCHINSKYsche Lsg.) 0,5 g Hefenukleïnsäure innerhalb 5 Tagen. Aus den mit Hilfe der SALKOWSKIschen Silberfällung isolierten Niederschlägen konnte nach bekannten Methoden Adenin, Hypoxanthin u. Xanthin erhalten, resp. wahrscheinlich gemacht werden. Die Ausbeute an Purinbasen ist minimal, vermutlich, weil diese gleich der Nukleïnsäure selbst weiter abgebaut werden; damit mag auch die Abwesenheit von Guanin zusammenhängen, das bekanntlich durch Säurehydrolyse leicht aus Hefenukleïnsäure erhalten wird. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 203—7. 31/7. [4/7.] Breslau. Med. Klinik.) NEUBERG.

A. Kossel, *Bemerkungen zu der Mitteilung des Herrn Sigmund Fränkel: „Über Darstellung und Konstitution des Histidins".* Vf. wendet sich gegen den Eingriff FRÄNKELs (vgl. S. 55) in sein Arbeitsgebiet und zeigt, dafs die als neu angegebene Methode der Isolierung mittels Sublimat im wesentlichen die alte ist, mit deren Hilfe dem Vf. 1896 die Entdeckung des Histidins gelang. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 212. 31/7. Heidelberg. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Fritz Weigert, *Notiz zur Konstitution des Histidins.* (*Zur Arbeit von Herrn Siegmund Fränkel.*) Vf. weist darauf hin, dafs beide von FRÄNKEL (S. 55) für das Histidin vorgeschlagenen Formeln kein Ausdruck der bekannten Eigenschaften der Base sein können; denn während letztere optischaktiv ist, zeigen die Formeln kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 213. 31/7. [8/7.].) NEUBERG.

W. F. Loebisch und **Max Fischler**, *Über einen neuen Farbstoff in der Rindergalle.* Gelegentlich einer Unters. über die Zus. der Rindergalle wurde aus derselben ein noch nicht beschriebener, dunkelvioletter Farbstoff von der Zus. $C_{32}H_{34}O_5N_4$

isoliert, welcher *Bilipurpurin* genannt werden soll und am zweckmäfsigsten, wie folgt, erhalten wird: Man dampft frische Galle auf dem Wasserbad zum dicken Sirup ein, rührt diesen mit A. zu einem Brei an und trägt in kleinen Portionen in A. ein; nach 8- bis 12stündigem Stehen wird die Fl. dekantiert, der A. verjagt, der Rückstand in W. gel., mit verd. H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert; die äth. Auszüge werden über $CaCl_2$ getrocknet, der Ä. abdestilliert, der Rückstand durch Extraktion mit Lg. und A. von Verunreinigungen befreit und der zurückbleibende Farbstoff aus h. Chlf. umkristallisiert. Bilipurpurin kristallisiert in hexagonalen Rhomboedern (CATHREIN), ist ll. in Chlf., unl. in Ä., k. A., wl. in h. A. und gibt dichroitische Lagg., die neutrale Rk. zeigen; aus 100 l Galle wurden 0,5 g analysenreiner Substanz gewonnen. Der Farbstoff ist nicht hygroskopisch, hält sich an der Luft unverändert und kann ohne sichtbare Veränderung bis auf 330° erhitzt werden; beim Erhitzen in der Flamme zers. er sich unter Entw. pyridinartig riechender Dämpfe; spektroskopisch ist er durch drei auch bei sehr grofsen Verdünnungen noch erkennbare Absorptionsstreifen charakterisiert, deren einer im Gelb, zwei im Grün sich befinden. In konz. H_2SO_4 löst sich Bilipurpurin mit grasgrüner, in 0,5—1%ig. KOH mit blaugrüner Farbe; in konz. Alkalilaugen ist es nur wl. — Was die Frage betrifft, ob das Bilipurpurin schon als solches in der nativen Galle enthalten ist, oder ob es erst bei der angegebenen Behandlung der Galle aus einem andern Gallenfarbstoff entsteht, so weisen diesbezügliche spektroskopische Unterss. auf das Vorhandensein von Vorstufen des Bilipurpurins hin; es scheint, dafs der Farbstoff aus einem in der nativen Rindergalle vorkommenden Chromogen durch Oxydation gebildet wird. (Monatshefte f. Chemie **24**. 335—50. 17/7. [5/3.*] Innsbruck. Univ.-Lab. f. mediz. Ch. von W. F. LOEBISCH.) HENLE.

Physiologische Chemie.

L. Lindet, *Die Kohlehydrate der Gerste und ihre Umwandlungen im Verlaufe der industriellen Keimung.* Die Gerste wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Merkurisulfatlsg. erschöpft, in der die N-haltigen Substanzen, speziell die Diastasen unl. sind, das Filtrat mit $Ba(OH)_2$ übersättigt, der Nd. abfiltriert, die Fl. mit H_2SO_4 neutralisiert, filtriert, das Filtrat eingeengt und der fraktionierten Fällung durch A. unterworfen. — Das von TANRET in der grünen Gerste aufgefundene *Lävosin* ist im Barytnd. des gekeimten Malzes nicht mehr enthalten. — Die fraktionierte Fällung mittels A. ergab, dafs in der grünen Gerste ein linksdrehendes, nicht reduzierendes und ein rechtsdrehendes, reduzierendes Gummi, jedoch kein Dextrin präexistiert. Ersteres scheint mit dem *β-Amylan* von O'SULLIVAN identisch zu sein, indessen entstand bei der Hydrolyse keine Glucose, sondern ein Gemisch von Pentosen. Letzteres (Reduktionsvermögen zwischen 30 und 35) entspricht dem *α-Galaktan* und liefert bei der Hydrolyse Galaktose und wahrscheinlich auch Lävulose. Beide Gummi werden weder durch Diastase verzuckert, noch durch Hefe vergoren. Beim Keimen der Gerste nimmt die Galaktanmenge zu, während die Amylanmenge ziemlich konstant bleibt. — Die Gerste enthält in keinem Stadium der Gärung *Maltose*, dagegen im grünen Zustande 0,5—1% *Saccharose* und sehr wenig eines reduzierenden Zuckers (Glucose); ersterer nimmt während des Keimprozesses im Verhältnis von 1 : 3 zu. Die Abwesenheit des Dextrins und der Maltose beweist, dafs während der Keimung eine innere Verzuckerung nicht stattfindet. Sobald die Sukrase zur Wirkung gelangt, entstehen wachsende Mengen von Glucose und Lävulose; während des Keimens werden diese beiden Zucker, wie aus der Abnahme der Rechtsdrehung hervorgeht, ungleichmäfsig verbraucht. —

Die Stärke nimmt während des Keimprozesses um etwa $^1/_6$ ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 73—75. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. E. Ridenour, *Einige nicht veröffentlichte Resultate von Tanninuntersuchungen.* Vf. berichtet über eine Reihe von Unterss., die in den Jahren 1894—1895 unter Leitung des inzwischen verstorbenen Prof. TRIMBLE ausgeführt wurden. Es handelt sich um Bestst. des Feuchtigkeits-, Aschen- und Tanningehalts der Rinden von Tsuga canadensis, Pinus echinata, Hicoria laciniosa und Torotee und des aus Australien stammenden Eucalyptusgummi, ferner um Beest. der Acidität (Apfelsäure) der Sumachfrüchte. Die Apfelsäure wird vom Hautpulver z. T. absorbiert (0,0217 g S. von 1 g Hautpulver), wodurch letzteres gelatinös und die Tanninbest. erschwert wird. (Am. J. Pharm. **75**. 341—44. Juli.) DÜSTERBEHN.

Ém. Bourquelot und H. Hérissey, *Über die Laktase.* Die Beobachtung E. FISCHERS, wonach Milchzucker durch das Emulsin der bitteren Mandeln gespalten wird, ist s. Z. von BOURQUELOT dahin berichtigt worden, daſs nicht das glucosidspaltende, gewöhnlich Emulsin genannte Enzym der bitteren Mandeln, sondern ein das Emulsin begleitendes Enzym, die Laktase, die Hydrolyse des Milchzuckers bewirkt. Inzwischen fanden Vff., daſs sowohl die Aspergillusfl., als auch der Saft von Polyporus sulfureus wohl das Amygdalin, aber nicht den Milchzucker zu spalten vermag, wodurch die komplexe Natur des Mandelemulsins eine weitere Stütze erhielt. Vff. haben nunmehr *Laktase* in Verb. mit Emulsin in den Kernen einiger Rosaceae (Mandel-, Pfirsich-, Aprikosen- und Apfelbaum), ferner *Emulsin* ohne Laktase auſser im Aspergillus niger und Polyporus sulfureus auch in den Kirschlorbeerblättern und endlich Laktase ohne Emulsin im Kefir aufgefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 56—59. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

J. Gruess, *Peroxydase, das Reversionsenzym der Oxydase.* Vorläufige Mittlg. Die Peroxydase teilt mit anderen Körpern besonders die Eigenschaft, Guajak in Ggw. von H_2O_2 zu bläuen. An zahlreichen pflanzlichen und tierischen Geweben läſst sich diese Erscheinung hervorrufen. Die Ursache derselben wird nach der Annahme einiger Forscher von einer anderen getrennt, welche die Abspaltung von O aus H_2O_2 hervorruft. — Die Peroxydase ist das Reversionsenzym der Oxydase; sie steht zu dieser in demselben Verhältnis, wie das von C. HILL entdeckte kondensierende Enzym zum Invertin. Sie reduziert daher H_2O_2, spaltet ferner O noch aus anderen Verbb., und zwar aus Kaliumpermanganat, aus den Oxydationsprodd. des Di- und Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorids etc. ab. Man könnte nun einwenden, daſs z. B. die Hefezellen stark O aus H_2O_2 abspalten, aber nicht Guajak in Ggw. dieser Körpers zu bläuen vermögen. Die Farbstoffrk. der Hefeperoxydase läſst sich aber aus H_2O_2 hervorrufen, wenn man statt Guajak das Ursol d hinzusetzt. Hefeoxydase und Hefeperoxydase reagieren beide nicht auf Guajak, im Gegensatz zu den beiden entsprechenden Enzymen, welche in der Kartoffelknolle sich vorfinden, und durch welche Guajak gebläut wird. Zufolge der Farbrk. mit H_2O_2 und Ursol d an der Hefezelle hält Vf. den „Reduktionskörper", dessen antioxydasische Eigenschaft er schon früher beschrieben hatte, für eine Peroxydase.

Extrahiert man Hefe, die einige Zeit gelagert hatte, also starke Oxydaserk. zeigt, fortgesetzt mit Aceton, so wird das O übertragende Enzym völlig zerstört, dagegen bleibt die peroxydasische Wirkung erhalten, denn von Aceton befreite Hefe ergab folgende Rkk.: H_2O_2 wurde energisch gespalten; Ursol d mit H_2O_2 färbt sich sogleich tief schwarz, u. die O-Verb. von Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid wurde entfärbt. Man kann beide Enzyme durch Diffusion trennen, indem man in eine Verreibung von gelagerter obergäriger Hefe mit Glycerin einen Streifen

Filtrierpapier hineinhängt und die Fl. darin aufsteigen läfst. Während die Hefezellen im Glycerin noch reich an Oxydase waren, war die Peroxydase durch den Papierstreifen aufgesogen worden und konnte in einer gewissen Höhe desselben nachgewiesen werden. Die Oxydasemenge wird bei der Gärung wahrscheinlich vermindert, wodurch die Wirkung der Peroxydase vorherrschend wird. Ob in der Gärfl. eine stark wirkende Peroxydase von gröfserer Wirkung vorhanden bleibt, weil der freie O weniger in Betracht kommt und derselbe aus dem Gärmaterial entweder direkt oder nach Umformung desselben abgespalten wird, darüber wird Vf. noch berichten. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 356—64. 28/7. [26/6.*].) PROSK.

Berthold Heinze, *Untersuchungen von verschiedenen Gurkensorten in verschiedenem Entwicklungszustande, sowie über saure Gurken.* Die vorliegende Arbeit ist eine Ergänzung der Publikation von ADERHOLD (Landw. Jahrbb. **28**. 69). Vf. gibt zunächst eine Zusammenstellung der bisher über Cucurbitaceen vorliegenden Analysen, sowie neuere eigene Beststt. Vf. fand in frischen mittelgroſsen Gurken 95,4—96% W., 0,56—0,94% N-Substanz, 0,08—0,10% Rohfett, 0,11—0,98% Dextrose, 0,05—0,13% Saccharose, 0,55—0,68% Rohfaser, 0,38—0,53% Asche. Der harzartige Körper, der, wie Vf. und ADERHOLD (Chem.-Ztg. **22**. 632) bereits berichtet haben, FEHLINGsche Lsg. reduziert, wurde durch Erhitzen auf 100° unschädlich gemacht. Für die Säuerung ist der Zuckergehalt von besonderer Wichtigkeit, die Gurkensäuerung ist ein Fäulnisvorgang, der durch die Milchsäurebildung ein eigenartiges Gepräge erhält, und bei welchem Bakterium coli und Bakterium Güntheri überwiegen. Zur Erreichung eines guten Prod. sind rechtzeitige Diffusion des Zuckers in die Gurkenbrühe, Vorhandensein zur B. von mehr als 0,5% S. genügenden Zuckermengen u. eines kräftigen Milchsäureerregers nötig. Nach ADERHOLD wirkt Zusatz von 0,25% Traubenzucker u. auf 10 l Brühe ein Eſslöffel saurer Milch, sowie ein Kochsalzgehalt von 4—5% sehr günstig. Der zweite Teil der Veröffentlichung ist ein ausführlicher Bericht über die oben citierte Arbeit von ADERHOLD. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 529—44. 15/6. u. 577—88. 1/7. [Febr.] Halle a. S. Mitteil. aus der botan. Abt. der landw. Station des hyg.-pomol. Inst. zu Proskau. O/S.) WOY.

H. Ricôme, *Einfluſs des Chlornatriums auf die Transpiration und Wasserabsorption der Pflanzen.* Den Beobachtungen von CHARABOT und HÉBERT zufolge enthalten die Pflanzen, welche in einem an Mineralsalzen reichen Boden gezogen sind, bedeutend weniger W., als diejenigen, welche auf n. Boden gewachsen sind. Diese Erscheinung braucht nicht in allen Fällen die gleiche Ursache zu haben, ihr kann auch entweder eine Behinderung in der Wasseraufnahme oder eine Verstärkung der Transpiration zu Grunde liegen. Vf. hat in dieser Richtung eine Reihe von Verss. angestellt und gefunden, daſs einerseits das NaCl der äuſseren Umgebung die Aufnahme von W. durch die Wurzeln behindert, und daſs andererseits das in den Geweben der Pflanze befindliche NaCl die Transpiration nicht, oder doch wenigstens nicht in besonders auffallender Weise hemmt. Diese Beobachtungen befinden sich im Einklang mit der Tatsache, daſs die auf stark salzhaltigem Boden wachsenden Pflanzen gegen eine zu starke Transpiration geschützt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 141—43. [13/7.*].) DÜSTERBEHN.

Oscar Loew, *Über die physiologische Wirkung des Chlorrubidiums auf Phanerogamen.* Rb-Salze vermögen bei Phanerogamen die K-Salze nicht zu ersetzen, werden jedoch durch einige Hefe- und Schimmelarten ausgenutzt. Die Vermutung, daſs kleine Dosen auf Pflanzen, die unter n. Entwicklungsbedingungen stehen, anregend wirken könnten, wurde durch Topfverss. mit Brassica chinensis, Gerste u. Spinacea

oleracea bestätigt. Kleine Mengen RbCl (10—200 mg pro kg Boden) können danach das Pflanzenwachstum erheblich befördern. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 5. 461—65; Sep. v. Vf.) MACH.

S. Suzuki und K. Aso, *Über die physiologische Wirkung von Jod- und Fluorverbindungen auf Kulturpflanzen.* In Fortsetzung früherer Verss. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 5. 187 u. 199; C. 1902. II. 1331) haben Vff. auch bei Hafer und Rettichen in Topf- und Feldverss. durch geringe Mengen von KJ und NaF eine mehr oder weniger grofse Zunahme des Ertrages festgestellt. Die günstige Wirkung der Jodide steht damit im Einklang, dafs an den Küsten Japans vielfach Seegras als Gründünger mit einem Erfolg angewendet wird, der bis zu einem gewissen Grade auf den geringen Gehalt des Düngers an Jodiden zurückgeführt werden kann. Ein 24-stündiges Einquellen der Samen in 1%ige KJ-Lsg. wirkte auf die Entw. dagegen entschieden nachteilig. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 5. 473—79; Sep. v. Vf.) MACH.

S. Suzuki, *Können Sulfoderivate des Hydroxylamins als Stickstoffquelle für Pflanzen dienen?* Zur Entscheidung der Frage, ob im Gegensatz zu dem giftig wirkenden Hydroxylamin seine Sulfoderivate von den Pflanzen ausgenutzt werden können, hat Vf. unter Benutzung des Na-Salzes der α,β-Hydroxylamindisulfosäure einige Verss. mit Phanerogamen und Kryptogamen angestellt. Nach diesen Verss. wirkte das Salz auf Gerste zwar nicht direkt giftig, vermochte aber auch nicht als N-Quelle zu dienen. Ebensowenig wurde eine Entw. von Pilz- oder Bakterienkulturen beobachtet, wenn in der Nährlsg. der N in Form des Salzes gegeben wurde. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 5. 491—93; Sep. v. Vf.) MACH.

M. Nakamura, *Kann Borsäure in starker Verdünnung eine Reizwirkung auf Pflanzen ausüben?* Die von HOTTER beobachtete Giftwirkung geringer Mengen von Boraten bei Wasserkulturen, hat Vf. auch bei Topfverss. mit Gerste selbst bei einer Gabe von 10 mg Borax auf 1 kg Boden feststellen können. Durch 5 mg Borax wurden Erbsen kaum mehr geschädigt, Spinat im Wachstum begünstigt. Bei Ggw. von nur 1 mg Borax lieferten auch Erbsen einen höheren Ertrag als die Kontrollpflanzen. Mit dieser starken Giftwirkung der Borsäure auf die Pflanzen steht ihre Schädlichkeit für den menschlichen und tierischen Organismus durchaus im Einklang. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 5. 509—12; Sep. v. Vf.) MACH.

S. Suzuki, *Über die Wirkung von Vanadinverbindungen auf Pflanzen.* In Wasserkulturen wurden Gerstenpflanzen durch eine Beigabe von 0,1‰ Vanadinsulfat stark geschädigt, durch eine solche von 0,01‰ nicht mehr, doch liefs sich auch dann keine anregende Wirkung feststellen. Auch in Bodenkulturen zeigten die Pflanzen keine Unterschiede gegenüber den Pflanzen der Kontrolltöpfe. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 5. 513—15; Sep. v. Vf.) MACH.

S. Suzuki, *Vermag Ferrocyankalium im Boden eine Reizwirkung auf das Pflanzenwachstum auszuüben?* Nach früheren Verss. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 5. 203; C. 1902. II. 1331) wirkte Ferrocyankalium in Wasserkulturen direkt giftig. Bei Topfverss. mit Gerste hat Vf. nun bei einer Gabe von 1 g auf 10 kg Boden eine wesentlich bessere Entw. der Pflanzen beobachtet. Da Extrakte des Bodens jedoch nur eine sehr schwache Rk. mit Eisenchlorid gaben, bleibt es unentschieden, ob das Salz als solches oder die bei seiner Zers. entstehenden Nährstoffe anregend gewirkt haben. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 5. 517—18. Sep. v. Vf.) MACH.

S. Suzuki, *Werden lösliche Jodide vom Boden absorbiert?* Einige Absorptions-

verss. mit KJ und KCl ergaben, daſs die Jodide durch den Boden noch stärker absorbiert werden als die Chloride. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio **5**. 519—21. Sep. v. Vf.) MACH.

Alan B. Green, *Über die Anwendung von Chloroform zur Darstellung von Lymphe.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Bekanntlich wirkt Glycerin in der Weise auf Lymphe ein, daſs innerhalb einiger Wochen fremde Bakterien getötet werden, ohne daſs die spezifische Wirkung der Lymphe wesentlich beeinträchtigt wird. Vf. fand, daſs die gleiche Wirkung innerhalb 1—6 Stunden durch gesättigte wss. Chlf.-Lsg. (1 : 200) erreicht werden kann. Am besten wird folgendermaſsen verfahren: Durch Verreiben von ca. 3 Teilen W. mit 1 Teil Lymphbrei wird eine Lymphemulsion dargestellt. Diese Emulsion wird in cylindrische Gefäſse von geeigneter Gröſse gebracht, u. eventuell durch ein System solcher Gefäſse ein Strom steriler Luft, der vorher durch reines Chlf. gegangen ist, so schnell hindurchgeleitet, daſs sich die Fl. in lebhafter Bewegung befindet, u. die austretende Luft deutlich nach Chlf. riecht. Damit in die Lymphemulsion kein flüssiges Chlf. gelangen kann, was die Wirksamkeit der Lymphe stark beeinträchtigen würde, wird zwischen Lymphemulsion u. Chlf. eine mit sterilem Sand gefüllte Waschflasche eingeschaltet. Nach Abtötung der fremden Bakterien wird das Chlf. durch sterile Luft vollkommen verdrängt, so daſs die Lymphe nicht länger mit dem keimtötenden Agens in Berührung bleibt, als zur Entfernung der fremden Mikroorganismen notwendig ist, obgleich auch längerer Kontakt mit gesättigter wss. Chlf.-Lsg. die Wirksamkeit der Lymphe nicht wesentlich zu beeinträchtigen scheint. Soll die Lymphe mit Glycerin versetzt werden, so geschieht dies am besten nach der Chlf.-Behandlung. Ggw. von W. ist unbedingt erforderlich. Am häufigsten in Lymphe gefundene fremde Bakterien sind: Staphylococcus pyogenes aureus und albus, Staphylococcus cereus flavus und albus. Weniger häufig kommen vor Staphylococcus pyogenes citreus, Proteus vulgaris, Streptococcus pyogenes, Sarcina lutea und einige Hefepilze. (Proc. Royal Soc. London **72**. 1—4. 8/7. [30/4.*] Gouvernment Lymph Laboratories.) ALEXANDER.

W. Huiskamp, *Beiträge zur Kenntnis des Thymusnukleohistons.* Das mittels $CaCl_2$ gefällte Nukleohiston ist ein Gemisch, das sich folgendermaſsen trennen läſst: Durch zweimalige Fällung des Nukleohistons mit $CaCl_2$ wird zuerst das Thymusnukleoproteïd entfernt. Die Ca-Verb. wird sodann möglichst in H_2O gel. und mit NaCl bis zu einem Gehalt von 0,7% versetzt. Dabei fällt α-Nukleohiston aus, u. aus dem Filtrat kann β-Nukleohiston durch Essigsäure niedergeschlagen werden; aus dem wss. Thymusextrakt kann übrigens die α-Verb. durch Zusatz von NaCl bis zum Gehalt von 0,7% direkt gefällt und durch zweimaliges Lösen in H_2O und Ausfällen mittels NaCl gereinigt werden. Die α-Verb. hat im Mittel einen P-Gehalt von 3,78%, das β-Histon von 3,04%. Durch Ammoniumsulfat wird die Lsg. der β-Verb. bei Halbsättigung bei schwach alkal. Rk. in kurzer Zeit vollständig gefällt, die α-Verb. erst bei einem Überschuſs an $(NH_4)_2SO_4$.

Durch 18-stündige Digestion mit HCl von 1% wird aus beiden Nukleohistonen ein Nukleïn von 7,33, resp. 7,61% P gebildet, die möglicherweise identisch sind; beide gaben Biuret- und Xanthoproteïnrk. Da das jüngst von IVAR BANG (vergl. S. 387) dargestellte Nukleohiston noch höheren P-Gehalt aufweist, stellen des Vfs. Prodd. vielleicht noch Gemische dar. BANGs Auffassung des Nukleohistons als eine Verb. von Nukleïnsäure mit Histon pflichtet Vf. im wesentlichen bei; er zeigt, daſs man diese Verb. am besten mittels HCl von 0,8% in die Komponenten spaltet, dabei aber noch eine dritte Substanz erhält. Letztere scheidet sich im Filtrat der Histonfällung durch Pikrinsäure als in feinen, gelben Nädelchen kristallisierendes

Pikrat aus. Durch Behandlung mit H_2SO_4 in absol. A.-Ä. erhält man das Sulfat als weifses Pulver, das schwache Xanthoproteïn-, dagegen deutliche Biuretrk. zeigt und mit Pikrinsäure, sowie Ammoniummolybdat Ndd. gibt. Dieses Sulfat kann aus α- wie β-Nukleohiston erhalten werden; es diffundiert aus Pergament u. enthält 14,58% N. Bezüglich einiger theoretischer Betrachtungen über die Verteilung basischer u. saurer Reste im Nukleohiston sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 55—72. 4/7. [7/6.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) NEUBERG.

Ottorino Rossi, *Beitrag zur Kenntnis der in der Cerebrospinalflüssigkeit enthaltenen reduzierenden Substanz.* Die Cerebrospinalfl. hält Vf. auf Grund der Gärung und Schmelzpunktsbest. des Phenylosazons und dessen Kristallform für Traubenzucker. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 183—89. 31/7. [1/7.] Pavia. Klinik für Nerven- u. Geisteskrankheiten.) NEUBERG.

J. H. Coste und **E. T. Shelbourn**, *Rinderfufsöl.* Die von COSTE und PARRY (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 4; C. **98**. I. 786) beschriebenen Unterss. von Rinderfufsölen wurden von Vff. in gröfserem Umfange weitergeführt. Im Mittel der in neuerer Zeit und 1898 ausgeführten Bestst., die mit von Vff. selbst dargestellten Ölen ausgeführt wurden, wurde gefunden: $D^{15,5}_{15,5}$. 0,9164, KOH für die Neutralisation 0,15%, KOH für vollständige Verseifung 19,71%, Jodzahl nach HÜBL 70, unl. Fettsäuren (nach HEHNER) 95,2%, flüchtige Fettsäuren 1,0%, unverseifbare Substanz 0,39%, Brechungsindex, mit ABBÉschem Refraktometer bestimmt, 1,4681, aus der ZEISSschen Butterrefraktometerzahl berechnet 1,4685. Die unverseifbare Substanz, F. 145—147°, ist hauptsächlich Cholesterin (vergl. HOLDE und STANGE, Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **18**. 255; C. **1901**. I. 918). — Die unl. Fettsäuren wurden aus den meisten der reinen Proben dargestellt und quantitativ untersucht. Die gefundenen Zahlen stimmen im wesentlichen mit den 1898 veröffentlichten überein.

Bestandteile des Rinderfufsöles. Rinderfufsöl ist eine gesättigte Lsg. eines festen Fettes in einem Öl, aus der sich etwas feste Substanz ausscheidet. Durch langsames Abkühlen des erwärmten Öles kann leicht eine übersättigte Lsg. erhalten werden. Die gelbe Farbe wird wahrscheinlich durch ein lipochromartiges Pigment hervorgerufen. Das Absorptionsspektrum des Öles zeigt den Linien F u. G des Sonnenspektrums entsprechende Streifen. Aus der hohen Jodzahl des Öles, die einem Gehalt an 80% Triolein entspricht, und der gleichzeitigen Anwesenheit so grofser Mengen fester Glyceride, dafs eine Ausscheidung derselben erfolgt, könnte auf die Ggw. stärker ungesättigter Glyceride, als Triolein, geschlossen werden. Die flüssigen Fettsäuren (80—85% des Fettsäuregemisches) geben jedoch bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ neben etwas unangegriffener Ölsäure u. etwas Azelainsäure nur Dihydroxystearinsäure, $C_{17}H_{31}(OH)_2COOH$, und enthalten deshalb nur Ölsäure. Die festen Fettsäuren (20—25% des Gemisches) sind Stearin- u. Palmitinsäure, letztere vorherrschend.

Veränderung des Öles beim Aufbewahren. Reines Rinderfufsöl verändert sich beim Aufbewahren im Dunkeln nur wenig. Die Ggw. fremder (N-haltiger?) organischer Substanz begünstigt jedoch die B. freier Fettsäuren und die als Ranzigwerden bekannten Veränderungen. Wird das Öl in verkorkten Flaschen dem Licht ausgesetzt, so wird die färbende Substanz des Öles in einen farblosen Körper umgewandelt, der jedoch die aus dem Öl dargestellten Fettsäuren färbt. Die beim Aufbewahren des Öles im Lichte eintretenden Änderungen der Fettsäuren scheinen a) in einer intramolekularen Umlagerung der Ölsäure in ein Stearolakton und b) in der Oxydation der Ölsäure zu Azelainsäure zu bestehen. Die Lakton-

bildung scheint die Ursache dafür zu sein, daſs freie Fettsäuren nur in geringem Grade gebildet werden.

Als Kriterien für die Prüfung von Handelsölen empfehlen Vff. die Best. von $D^{15,5}$., der Jodzahl, der zur Verseifung u. Neutralisation der freien Fettsäuren nötigen Mengen KOH (in Äquivalenten der Ölsäure ausgedrückt). Die gefundenen Zahlen geben zusammen mit Aussehen, Geruch, Verhalten beim Erwärmen und im Vergleich mit den an reinen Ölen ermittelten Werten genügende Anhaltspunkte für Beurteilung von Reinheit und Qualität einer Probe. Es werden die bei einer gröſseren Anzahl von Handelsölen von Vff. gefundenen Daten angegeben. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 775—78. 15/7. [25/5.*] London.) ALEXANDER.

Leo Langstein, *Die Kohlehydrate des Serumglobulins.* Unter den mit 5%iger Bromwasserstoffsäure erhaltenen Spaltungsprodukten des Blutglobulins wurde mit Sicherheit d-Glucose nachgewiesen. Dieselbe stellt ein primäres Spaltungsprodukt dieses Eiweiſskörpers dar; ob sich die gleichfalls sicher identifizierte Fruktose am Aufbau des Blutglobulins beteiligt oder sich erst sekundär aus Glucose durch Einw. des zu ihrer Isolierung mit angewandten Alkalis gebildet hat, hat Vf. nicht entscheiden können. Unter den Kohlehydraten des Blutglobulins lieſs sich ferner eine Aminohexose feststellen, die sich vom Glykosamin, das bisher als Eiweiſszucker kathexochen galt, in einigen bemerkenswerten Punkten unterschied. Im Blutglobulin fehlt die Glykosamin liefernde Gruppe, denn es wurde bei der Oxydation mit HNO_3 weder Norisozuckersäure, noch auch Schleimsäure erhalten, hingegen ist mit groſser Wahrscheinlichkeit festgestellt, daſs sich an seinem Aufbau noch ein Zucker beteiligt, der bei der Oxydation auch Zuckersäure liefert. Die mitgeteilten Unterss. machen es ferner wahrscheinlich, daſs am Aufbau des Globulins auch eine links drehende Aldose u. Kohlehydratsäuren noch unbekannter Konstitution teilnehmen. Als Ausgangsmaterial für diese Verss. diente das nach POHLs Verf. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **20**. 426) durch Halbsättigung mit einer neutral gesättigten Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ aus Pferdeblutserum gewonnene Globulin. (Monatshefte f. Chemie **24**. 445—82. 5/8. [7/5.*] Med. Klin. Basel.) PROSKAUER.

S. Levites, *Materialien zur Erforschung des Koagulierungsprozesses.* II. Vf. verweist auf die Resultate seiner früheren Arbeit (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 110; C. **1902**. I. 1305) und beschreibt die Ergebnisse seiner gegenwärtigen. Die letztere geht auf die beschleunigende und verzögernde Wirkung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten auf die Gelatinierungsgeschwindigkeit von Gelatine- und Agar-Agarlsgg. ein. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 253—63. 10/5.) LUTZ.

Emil Abderhalden u. **W. Falta**, *Die Zusammensetzung der Bluteiweiſsstoffe in einem Falle von Alkaptonurie.* Die Muttersubstanzen der bei Alkaptonurie ausgeschiedenen Homogentisinsäure sind die aromatischen Spaltprodd. des Eiweifs, das Tyrosin u. nach neueren Unterss. von FALTA u. LANGSTEIN auch das Phenylalanin. BAUMANN u. WOLKOW haben früher angenommen, daſs spezifische Darmbakterien die Abspaltung des Alkaptons im Darm besorgen; ist diese Anschauung richtig, so müſsten die Bluteiweiſskörper des Alkaptonurikers an aromatischen Gruppen verarmt sein. Die Unters. von 300 ccm Aderlaſsblut ergab, daſs Blutkörperchen wie Serumeiweifs ihre normale Zus. besitzen und Tyrosin wie Phenylalanin enthalten. Im Serum findet sich farbige Homogentisinsäure, deren Ausscheidung auf einer Anomalie des Proteïnstoffwechsels, aber nicht auf Bakterienthätigkeit beruht. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 143—46. 31/7. [24/6.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ. u. Basel. Medizin. Klinik.) NEUBERG.

S. Simnitzki, *Beitrag zur Lehre des Einflusses der Kohlehydrate auf die Eiweifs-*

fäulnis. In Rücksicht auf die grofse Bedeutung der Bakterientätigkeit im Darm hat Vf. die Beeinflussung der bakteriellen Eiweifszers. durch die Ggw. verschiedener Zuckerarten untersucht. Die Verss., deren Anordnung im wesentlichen der von E. und H. SALKOWSKI entsprach, ergaben folgendes: Die Zers. von Zucker und Eiweifs beginnt in Fäulnismischungen gleichzeitig; die Ggw. von Zucker hemmt jedoch die Zers. des Eiweifses, dessen zerstörte Menge ungefähr im umgekehrten Verhältnis zum Gehalt der Fäulnismischung an Kohlehydraten steht. Der Einfluſs verschiedener Zuckerarten ist ungleich, indem Milchzucker intensiver als Galaktose und Glucose, letztere wieder stärker als Galaktose hemmend wirkt. Diese Hemmung beruht auf der B. von S., vornehmlich von Milchsäure; sie hat zur Folge, daſs die Prodd. des tieferen Eiweifszerfalls, wie Phenol, Indol u. Merkaptan, nicht auftreten. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 99—125. 31/7. [19/6.] Berlin. Chem. Lab. d. Patholog. Inst.) NEUBERG.

Eugen Šimáček, *Über die Isolierung hydrolytischer Enzyme aus dem Pankreas und sein glykolytisches Vermögen.* Vf. hat früher (cf. C. **1903**. I. 1149) mitgeteilt, daſs im Pankreas ein nach Art der Zymase wirkendes Enzym zugegen ist, das Traubenzucker in A. und CO_2 spaltet. Das in üblicher Weise nach den Angaben von BUCHNER u. STOKLASA isolierte Enzym vermag auch Disaccharide, wie Maltose, Milch- u. Rohrzucker, zu spalten und gleichzeitig zu vergären, wobei Geruch nach Buttersäure, sowie stark saure Rk. auftritt. Kein anderes Organ enthält diese Enzyme in solch wirksamer Form, wie das Pankreas. (Centralbl. f. Physiologie **17**. 209. 18/7. [4/7.] Physiolog. Versuchsstation der k. k. böhm. techn. Hochschule. Prag.) NEUBERG.

Alfred Schittenhelm, *Die Nukleïnbasen der Fäces unter dem Einfluſs anhaltender Fäulnis.* Zur Entscheidung der strittigen Frage nach der Zersetzbarkeit der Xanthinbasen durch Fäulnis hat Vf. nach einer noch mitzuteilenden Methode den Puringehalt frischer und ca. 2 Monate der Selbstfäulnis überlassenen Fäces untersucht. Unzweifelhaft verschwinden hierbei die Purine bis auf einen geringen Rest, und auch dieser scheint aus den Bakterienleibern zu stammen, indem die darin enthaltenen Nukleoproteïde bei der Verteilung gespalten werden. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 199—202. 31/7. [4/7.] Breslau. Medizin. Klinik.) NEUBERG.

E. Hédon und **C. Fleig**, *Unterhaltung der Reizbarkeit gewisser vom Körper getrennter Organe durch Eintauchen in eine künstliche Nährflüssigkeit.* Während ein „Überleben" von Organen in Körperfl. längst bekannt ist, haben die Vff. versucht, ob dieses auch in künstlich zusammengesetzten Lsgg. der Fall ist. Als geeignet erwies sich besonders die etwas modifizierte LOCKEsche Fl., hauptsächlich nach Zusatz einiger lebenswichtiger Substanzen in Form von $MgSO_4$, Na_2HPO_4 etc. In dieser Lsg. überlebt Kaninchendünndarm z. B. mehrere Stunden; das Fehlen von Bicarbonat oder Kalksalzen hat ein fast momentanes Aufhören der peristaltischen Bewegungen zufolge. Dieses Beispiel zeigt, wie man mit Hilfe solcher künstlicher Lsgg. die physiologische Rolle einzelner Bestandteile erkennen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 217—19. [20/7.*].) NEUBERG.

F. A. Bainbridge, *Über die Anwendung des Pankreas bei verschiedenen Nährstoffen.* Die Unterss. wurden zur Beantwortung der Frage angestellt, ob sich Pankreas bei verschiedenen Nährstoffen verwenden läſst, und bei welchen Mitteln seine Anwendung Platz finden könnte. Vf. stellte fest, daſs Hunde, die mit Milch gefüttert wurden, ein Ferment — die Laktase — ausscheiden, welches Milchzucker invertiert; dieses Ferment fehlte im Pankreassaft von nicht mit Milch gefütterten Hunden. Daraus schlieſst Vf., daſs Pankreas, zu verschiedenen Nährstoffen hinzu-

gesetzt, die Zus. der Abscheidungen hinsichtlich des Auftretens von Enzymen verändern müsse, u. er zieht daraus weitere bestimmte, für die Ernährung ihm wichtig erscheinende Schlüsse. (Proc. Royal Soc. London **72**. 35—39. 8/7. [28/5.*] Physiol. Lab. Univ.-Coll. London.) PROSKAUER.

Sarah Poliakoff, *Die Erregbarkeit von Nerv und Muskel perfundierter Frösche.* Vf. stellte es sich zur Aufgabe — im Gegensatz zu den bisher vorliegenden Unterss. über die Bedingungen, unter denen Muskel und Nerv ihre Erregbarkeit auf maximale Reize einbüßten, bezw. änderten —, die Intensität der direkten u. indirekten Minimalreize für n. Muskeln, sowie für ausgewaschene zu bestimmen. Mit Übergehung der bis ins einzelne geschilderten Versuchsanordnung sei nur auf das Hauptresultat dieser Arbeit hingewiesen, welches darin besteht, daß Kalk- wie Kalisalze in der das galvanische Froschpräparat durchströmenden Fl. für die Übertragbarkeit des Reizes von Nerv auf Muskel entbehrlich sind. Serum, das zuvor völlig CaO-frei gemacht war, auf 0,7% NaCl-Gehalt gebracht, vermag die Nervenerregbarkeit des n. Präparates nicht nur zu erhalten, sondern zuweilen zu steigern. Es ist also nicht eine geheimnisvolle Ionenwirkung, welche die Reizübertragung von den Nervenenden zum Muskel hemmt, sondern mangelhafte Ernährung der nervösen Endorgane. (Z. Biolog. **45**. 23—64. Odessa. Hallerianum Bern.) PROSK.

J. Le Goff, *Organische Atmungsgase bei Zuckerkrankheit.* Vf. glaubt, daß in der Exspirationsluft Diabetischer außer Aceton eine andere, die LIEBENsche Jodoformrk. gebende Substanz enthalten ist; denn mit Jod und NaOH erhält man aus dem Waschw. der Atemgase mehr CHJ_3 als mit Jod u. NH_3, wobei nach Angabe von GAUTIER allein Aceton unter Jodoformbildung reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 216—17. [20/7.*].) NEUBERG.

W. Bain, *Die Rolle der Leber und der Milz bei der Zerstörung der Blutkörperchen.* Durch Verss. an überlebenden, mit Blut durchströmten Lebern und Milzen von Katzen stellte Vf. fest, daß die Leber vorwiegend die roten Blutkörperchen zerstört, wodurch der Eisengehalt des Organs erheblich (von 0,14% auf 0,26% [auf Trockensubstanz berechnet]) ansteigt, während die Milz vornehmlich auf die Leukocyten, speziell auf die polymorphkernigen einwirkt. (Journ. of Phys. **29**. 352 bis 368. 15/6. Research Lab. of the Royal Coll. of Physicians and of the Roy. Coll. of Surgeons.) BURIAN.

F. W. Pavy u. **R. L. Siau**, *Der Einfluß der Leberexstirpation auf den Zuckergehalt des Blutes.* Während nach BOCK und HOFFMANN Leberausrottung binnen $^3/_4$ Stdn. ein völliges Verschwinden des Zuckers aus dem Blute nach sich ziehen soll, zeigen die Verss. der Vff. in Übereinstimmung mit Angaben anderer neuerer Autoren, daß selbst nach Ablauf 1 Stunde der Zuckergehalt des Blutes entleberter Katzen nicht unter 0,05% absinkt. (Journ. of Phys. **29**. 375—81. 15/6. London. Conjoint Lab. of the Roy. Coll. of Physicians and the Roy. Coll. of Surgeons.) BURIAN.

Max Mosse, *Zur Biochemie des Säugetiermagens.* Während es bisher unmöglich war, in den verschiedenen Zellen des Magens auf mikrochemischem Wege saure Rk. nachzuweisen, ist dieses Verf. mit Hilfe des eosinsauren Methylenblaues, sowie des Neutralrots beim Magen von Maus, Meerschwein, Kaninchen, Ratte, Katze, Hund und Menschen gelungen. Es färben sich nämlich die Hauptzellen des Fundus mit der Farbbase, die Belegzellen dagegen mit der Farbsäure; von den Pyloruszellen nahmen die an der Oberfläche liegenden Drüsen die saure, die tieferliegenden die basische an. Da nun basophile Zellbestandteile als saure, acidophile als alkalisch anzusprechen sind, ist die Annahme

gerechtfertigt, daſs in den sauren Hauptzellen die Magensäure, in den alkalischen Beleg- und oberflächlichen Pyloruszellen das Pepsin, resp. das Propepsin erzeugt wird. (Centr.-Bl. f. Physiol. **17**. 217. 18/7. [8/7.] Berlin. Anatom.-biolog. Institut d. Univ.) NEUBERG.

J. E. Abelous und **H. Ribaut**, *Über die Bildung von Schwefelwasserstoff durch die Organextrakte und die albuminoiden Substanzen im allgemeinen.* Wird Hefeextrakt mit S zusammengebracht, so entw. sich H_2S. Diese Rk. hatte DE REY-PAILHADE auf die Wirkung einer l. Hydrogenase, des Philothions, zurückgeführt. RÖSING, der die Oxydation des Eieralbumins in Ggw. von S studierte (Diss. Rostock, 1891), war dagegen zu dem Schluſs gekommen, daſs hier eine Rk. diastatischer Natur nicht vorliegt, und daſs die Entw. von H_2S die Folge einer Oxydation des Albumins in Ggw. von W. sei. Vff., die zu ihren Verss. Leberextrakt, Hefeextrakt, Eieralbuminlsgg., Gelatine, Pepton und Kaseïn benutzten, konstatierten ebenfalls, daſs die B. von H_2S durch die Organextrakte, allein oder unter Zusatz von S, nicht als die Folge diastatischer Rkk. betrachtet werden kann, und daſs ferner die albuminoiden Substanzen in verschiedenem Grade die Eigenschaft besitzen, H_2S zu entw., wenn sie mit oder ohne S erhitzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 95—96. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

Fr. Kutscher und **Lohmann**, *Die Endprodukte der Pankreas- und Hefeselbstverdauung.* Die Vff. haben bei Selbstverdauung des Pankreas von Schwein und Hund das hierbei nicht beobachtete Cholin aufgefunden. Die Verarbeitung der Autodigestionsfl. geschah folgendermaſsen. Nach Abtrennung des Tyrosins und der Phosphate wurden nach bekannten Methoden Alloxurbasen, sowie die Histidin- und Argininfraktion abgeschieden und das Filtrat der letzteren mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der mit $Ba(OH)_2$ zerlegte Nd. ergab mit Pikrinsäure eine Fällung von Lysinpikrat, in deren Mutterlauge nach Entfernung der Pikrinsäure durch alkoh. $HgCl_2$ momentan ein weiſser Nd. erzeugt wird. Durch Zerlegung des letzteren mit H_2S, Eindampfen u. Fällung mit $PtCl_4$ erhält man Cholinplatinat, in einer Ausbeute von 2,95 g aus 1,7 kg Schweinepankreas und 7,86 g aus 2,6 kg. Die Muttersubstanz des Cholins ist wohl unzweifelhaft das Lecithin, das nach Art der Fette durch die Lipase des Pankreas gespalten wird. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 159—64. 31/7. [29/6.] Marburg. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Leo Langstein, *Über die Endprodukte der peptischen Verdauung. Bemerkungen zu der Arbeit von Salaskin und K. Kowalevsky: „Über Wirkung des reinen Hundemagensafts auf das Hämoglobin, resp. Globin* (S. 255). *II. Mitteilung.*“ Vf. hat vor SALASKIN und KOWALEVSKY gefunden, daſs bei protrahierter peptischer wie tryptischer Verdauung fast alle sonst nur bei Säurehydrolyse auftretenden Aminosäuren entstehen. Der Einwand der russischen Autoren, daſs die H_2SO_4 von 1%, nicht das Ferment die Spaltung bewirkt habe, widerlegt Vf. durch eigene Beobachtungen und solche von C. NEUBERG, daſs weder Ovalbumin, noch Gelatine an H_2SO_4 von 1% innerhalb eines Jahres Aminosäuren abgeben. Beweisend für die Fermentwirkung ist ferner das Auftreten von Oxyphenyläthylamin und Pentamethylendiamin, die durch Säurehydrolyse nicht entstehen. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 208—9. 31/7. [29/7.].) NEUBERG.

H. Steudel, *Fütterungsversuche in der Pyrimidingruppe.* Um zu sehen, ob der Organismus befähigt ist, aus Pyrimidinderivaten Purinkörper zu synthetisieren, hat Vf. erstere in Mengen zu 1 g an einen Hund verfüttert. Pseudoharnsäure, Isoharnsäure und Hydrouracil werden anscheinend glatt verbrannt, Methylsulfouracil erscheint unverändert im Harn wieder, während Imidomethyluracil

gleichfalls totaler Zers. anheimfällt. Während also die bisherigen Versa. keinen Beweis für die physiologische Purinsynthese abgeben, machen dieselbe Überlegungen über den Umfang des Purinstoffwechsels wahrscheinlich. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 136—42. 31/7. [23/6.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

F. Maignon, *Die Bildung von Glucose unter dem Einfluſs des Luftmangels durch die Gewebe von Bombyx mori in den verschiedenen Entwicklungsphasen.* (Vgl. CADÉAC und MAIGNON, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 120; C. **1903**. I. 532.) Im Anschluſs an seine in Gemeinschaft mit CADÉAC ausgeführten Unterss. über die B. von Glucose durch die Muskeln der Säugetiere hat Vf. den Seidenspinner, Bombyx mori, in seinen verschiedenen Entwicklungsstadien (Larve, Puppe, Schmetterling) in der gleichen Richtung studiert. Er fand die Beobachtung von CLAUDE BERNARD bestätigt, wonach die völlig entw. Insekten Glucose enthalten, während der Zucker in den Larven fehlt und erst im Puppenstadium erscheint. Aufserdem konstatierte Vf., daſs das Gewebe der Larve, Puppe und des Schmetterlings von Bombyx mori, gleichviel, ob es Glucose enthält oder nicht, stets Zucker erzeugt, wenn es 18—24 Stunden lang durch Einlegen in Öl von der Luft abgeschlossen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 93—95. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

Th. Lohnstein, *Zum Nachweis des Zuckers im Harn durch Gärung.* In seinem Vortrag über Zuckerb. im Organismus bei Glykurie und über den Nachweis der pathologischen Ausscheidungen (S. 256) hatte LAVES u. a. bei der Besprechung der Gärprobe gesagt, daſs aus dem Volum der entw. CO_2 die Menge der vorhandenen Glucose berechnet werden könne, daſs hierzu wohl der LOHNSTEINsche App. verwendet würde, daſs derselbe aber auf Genauigkeit keinen Anspruch habe, jedoch bei 0,5—3% Glucose brauchbare Resultate gäbe. Vf. weist demgegenüber darauf hin, daſs die von ihm für die Praxis angegebenen, im Handel befindlichen, beiden App. (Berl. klin. Wchschr. **35**. 866 u. Apoth.-Ztg. **15**. 343; C. **98**. II. 991 u. **1900**. II. 62) Ableseapp. sind, daſs also bei deren Gebrauch Berechnungen nicht mehr angestellt zu werden brauchen. Ferner zeigt Vf. an einer von E. MEINICKE aufgestellten Tabelle, daſs der neuere der beiden App. durchaus genaue und zuverlässige Resultate liefert. Weiterhin hebt Vf. hervor, daſs die Ausführung der Gärprobe bei jeder vollständigen Zuckeranalyse wegen des V. von Pentosurie und Lävulosurie absolut notwendig sei. (Pharm. Ztg. **48**. 573. 18/7. Berlin.) DÜSTERB.

Herm. Hildebrandt, *Beiträge zur Frage des Indikans im Tierkörper.* Vf. verweist auf einige Miſsverständnisse von H. SCHOLZ (vgl. S. 256) in Vfs. Arbeit über die Wirkung der Oxalsäure (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 141; C. **1902**. I. 1241); insbesondere ist ein Auftreten von Indikanurie nicht auf den Oxalsäuregehalt des Hafers, sondern auf die Injektion der S. zu beziehen. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 214. 31/7.) NEUBERG.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Plenge, *Über die α-nukleïnsaures Natrium lösende Wirkung einiger Mikroorganismen.* α-Nukleïnsaures Natrium eignet sich, in wss., NaCl-Lsg. von 0,5%, sowie in Fleischwasserpeptonbouillon gelöst, vortrefflich als fester Nährboden für Mikroorganismen, sowohl bei Stich-, Strich- und Plattenkulturen. Durch seine völlige Durchsichtigkeit erweist sich dieser Nährboden als ebenso wertvoll wie durch die Tatsache, daſs die Nukleïnsäure als ein direkter Abkömmling der Zellsubstanz ein vortreffliches und angepaſstes Nährmittel für die Bakterien bildet. Die Fähigkeit, Gelatine und α-nukleïnsaures Natrium zu verflüssigen, geht nicht

stets parallel, sondern beruht vielfach auf der Wirkung eines auf Nukleïnsäure abgestimmten Ferments. Auch als differentialdiagnostisches Hilfsmittel scheint sich der Nukleïnsäurenährboden zu eignen, indem z. B. Bacillus typhi ihn viel schneller als Bacterium coli verflüssigt. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 190—96. 31/7. [1/7.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Jean Effront, *Über die Einwirkung der Abietinsäure auf die Fermente.* Die Abietinsäure wirkt auf die Mikroorganismen in einer ganz verschiedenen Weise, je nachdem, ob in die Nährlsg. ein oder mehrere Fermente eingesät werden. Das Milchsäure-, Buttersäureferment, die Bierhefe etc. können einzeln in einem 1‰ Abietinsäure enthaltenden Most kultiviert werden, ohne daſs sich eine besondere Einw. der S. bemerkbar macht. Enthält die Nährlsg. aber gleichzeitig zwei oder mehrere Fermente, so entw. sich nur das Ferment, welches zu Beginn des Vers. am reichlichsten in der Lsg. enthalten war. So wird z. B., wenn zu Beginn der Gärung viel Hefe und wenig Milchsäureferment vorhanden ist, nur die erstere entw. und umgekehrt. Die Abietinsäure kann bei diesen Verss. durch *Kolophonium* ersetzt werden, falls dieses frei von flüchtigen Prodd. ist. Das Kolophonium ist für alle Zweige des Gärungsgewerbes als Schutzmittel gegen Infektionen von groſsem Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1556—57. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. Hjelte Claussen, *Über die Sarcinakrankheit des Bieres und ihre Erreger.* Sarcinakranke Biere aus verschiedenen Ländern enthielten Pediokokken; dieselben wurden aus dem Biere mittels Würzegelatine isoliert, nachdem die meisten begleitenden sonstigen Organismen durch Vermischen des Bieres mit schwachen Lsgg. von saurem NH_4F getötet waren. Es lieſsen sich zwei Arten trennen: *Pediococcus damnosus*, der in den meisten Bieren einen unangenehmen Geruch und Geschmack hervorrief, aber nur einen unbedeutenden Bodensatz bildete, ohne das Bier zu trüben, und *Pediococcus perniciosus*, welcher den Geruch und Geschmack in derselben Weise beeinfluſste und auſserdem noch das Bier trübte. Es gibt Biere, die bedeutende Mengen von P. damnosus enthalten können, ohne doch irgend welche äuſseren Krankheitszeichen erkennen zu lassen; ob dies eintritt, dafür ist die Beschaffenheit des Bieres ausschlaggebend. Sämtliche Bierpediokokken wuchsen in sauren oder neutralen Nährlsgg., aber nicht in alk. Fll. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 561—62. 24/7. [Juni]. Lab. der Brauerei „Ny Carlsberg" Kopenhagen.) PROSKAUER.

Antonia Rodella, *Über das regelmäſsige Vorkommen der streng anaeroben Buttersäurebacillen und über andere Anaerobenarten in Hartkäsen.* Bei der Unters. von 20 verschiedenen Mustern von Parmesaner- und 10 von Emmenthaler-Käse erwies es sich, daſs sie alle (nach BOTKINschem Verf. in sterile Milch eingesät) eine stürmische Buttersäuregärung erzeugten, die durch einen darin enthaltenen unbeweglichen Buttersäurebacillus verursacht war. Auch bei Verwendung anderer Nährböden lieſs sich in den meisten Fällen die Ggw. von Buttersäuremikroben verschiedener Art nachweisen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 499—500. 4/7. [29/5.] Hyg. Inst. Univ. Zürich.) PROSKAUER.

R. Sazerac, *Über eine oxydierende Bakterie, ihre Wirkung auf Alkohol und Glycerin.* Vf. fand in einem Weinessig eine in ihrer äuſseren Form von Mycoderma aceti und dem Sorbosebakterium völlig verschiedene Bakterie, welche A. nur schwierig (zu etwa 50%) in Essigsäure verwandelt, wie das Sorbosebakterium Glycerin rasch zu Dioxyaceton oxydiert und auch andere mehratomige AA., wie Erythrit und Sorbit, nicht aber Mannit, unter B. reduzierend wirkender Verbb. angreift. Er schlägt vor, diese Bakterie in die Klasse der oxydierend wirkenden

Mikroben, aufserhalb der eigentlichen Essigbildner, wie Mycoderma aceti, einzureihen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 90—92. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

Ed. v. Freudenreich, *Über stickstoffbindende Bakterien.* Im Anschluſs an die Arbeiten von BEIJERINCK, WINOGRADSKI, GERLACH und VOGEL (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7**. 3. 561; Arch. des Sciences biolog. **3**. 297; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8**. 669; **9**. 817; C. **1901**. II. 785. 820; **1903**. I. 244) beschäftigt sich Vf. mit denjenigen Bakterien, welche den N der Luft direkt assimilieren können. Aus Erde wurde ein dem Clostridium Pastorianum WINOGRADSKIS verwandtes Bakterium isoliert, welches im Gegensatz zu diesem Clostridium Mannit vergären konnte; aufserdem gelang es, das Azotobacter chroococcum zu gewinnen. Dasselbe vermag, den atmosphärischen N zu assimilieren, ohne dafs dazu — nach BEIJERINCKS Angaben — Mischkulturen nötig gewesen wären; namentlich wurden hohe N-Gewinne bei Gipskulturen erzielt. Es finden sich also N-bindende Bakterien im Boden sehr verbreitet, und diese können sich auch darin lebhaft vermehren. Die Mikroben reichern dabei den Boden mit N an. Zucker wirkt ungünstig auf diese Fähigkeit ein. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7**. 514—22. 4/7. Bakt. Lab. schweiz. landw. Vers.- u. Unters.-Anst. Bern.) PROSKAUER.

W. Benecke und **J. Keutner**, *Über stickstoffbindende Bakterien aus der Ostsee.* Vorl. Mitteilung. Vff. legten sich die Frage vor, ob es im Meere Organismen pflanzlicher Natur gäbe, welche die Fähigkeit haben, bei geeigneter Nahrungs- und Energiezufuhr gasförmigen N zu binden und denselben dadurch direkt auch der Assimilation durch andere Lebewesen zugänglich zu machen. Sowohl am Meeresgrund als auch im W. selbst wurden in der Tat Mikroorganismen gefunden, welchen die gekennzeichnete wertvolle Fähigkeit zukommt, wie das für die Ackererde durch BERTHELOT bereits bekannt wurde. Vff. beschreiben die von ihnen isolierten aeroben Organismen, und werden auf die anaeroben in einer späteren Abhandlung zurückkommen. Unter den gewonnenen Mikroorganismen fand sich das Clostridium Pastorianum, giganteum, das Azotobacter Beijerinck, und als gelegentliche Mikroben fanden sie Pilze und Hefen, ferner farblose Flagellaten. Die Verss. ergaben, dafs die erwähnten Organismen N zu binden vermögen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 333—46. 28/7. [23/6.] Bot. Inst. Univ. Kiel.) PROSKAUER.

R. Rapp, *Über desinfizierende Wandanstriche.* Im Anschluſs an die Unterss. von JACOBITZ (Hygien. Rdsch. **12**. 216; **13**. Nr. 5; C. **1901**. II. 49) und RABINOWITSCH (Z. Hyg. **40**. 529; C. **1903**. I. 51) hat auch Vf. verschiedene Handelssorten von Wandanstrichfarben auf ihre bakterientötende Wirkung untersucht und hat im wesentlichen die in den erwähnten Arbeiten gemachten Angaben bestätigt gefunden. Zu allgemein vergleichenden Unterss. für Farben von verschiedener Zus., also verschiedenen Charakters, hält er die Versuchsanordnung von JACOBITZ für verwendbar. Wenn aber Farben von gleichem oder ganz ähnlichem Charakter auf ihre desinfizierende Wirkung hin untersucht werden sollen, so mufs an Stelle der Versuchsanordnung von JACOBITZ ein genaueres quantitatives Verf. Platz greifen. Ein derartiges Verf. hat Vf. in vorliegender Abhandlung beschrieben.

Die Menge der beim Trocknen von reinen Ölen auftretenden flüchtigen Prodd. (Aldehyde, Formaldehyd, Ameisensäure) ist auf Grund von quantitativ ausgeführten Unterss. nicht so grofs, dafs sie für den Desinfektionserfolg bei Emaillefarbe in Betracht kommen können, wie JACOBITZ nach Anstellung nur qualitativer Rkk. angibt. Die von Emaillefarbenanstrichen mit Fll. in Lsg. gehenden ölsauren und harzsauren Salze besitzen zwar eine bedeutende Wirkung, erklären aber gleichfalls nicht die besonders bei frisch aufgestrichenen Emaillefarben stattfindende bedeutende

Desinfektionswirkung. Die desinfizierende Kraft der reinen Ölfirnis, Harze und zugleich Basen (ZnO) enthaltenden Emaillefarben ist höchstwahrscheinlich als unmittelbare Folge des Oxydationsvorganges zu betrachten, ohne daſs man annehmen muſs, daſs die dabei entstehenden flüchtigen und nichtflüchtigen Oxydationsprodd. diesen Effekt allein auslösen. Allerdings beteiligen sich diese am Desinfektionserfolg. Nach vollendeter Oxydation können die in den Emaillefarbenanstrichen entstehenden l. fett- und harzsauren Salze den allmählich stattfindenden Desinfektionserfolg erklären. Diese Erklärung gilt für die Desinfektionswirkung aller Anstriche. Vf. legt der keimtötenden Wirkung bei Emaillefarben keine allzugroſse praktische Bedeutung bei, hält sie nur für eine schätzens- und wünschenswerte Eigenschaft. (Arch. Hyg. **47**. 291—316. Lab. Städt. Krankenhausapoth.) PROSK.

Otto Heller, *Über die Bedeutung von Seifenzusatz zu Desinfektionsmitteln.* Sapo kalinus (Pharm. Germ.) besitzt nur eine geringe desinfizierende Kraft und bildet mit reiner Carbolsäure bis zu einem Verhältnis von 1 : 3 schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne jeden weiteren Zusatz eine Lsg., wobei die Desinfektionskraft der Carbolsäure gesteigert wird. Diese Steigerung ist am gröſsten beim Verhältnis von 1 : 1. Während Typhusbacillen in 20 Minuten erst durch eine 5%ig. Lsg. von kristallisierter reiner Carbolsäure vernichtet werden, werden sie in der gleichen Zeit bei Anwendung einer Mischung von gleichen Teilen Carbolsäure u. Sapokalinus durch eine 4%ig. Lsg. abgetötet. Überträgt man diese Erfahrung mit Carbolsäure u. Seife auf die in W. unl. Kresole, so kann man den Schluſs ziehen, daſs die Verwendung von Seife bei der Darst. von kresolhaltigen Desinfektionsmitteln nicht nur die Lsg. der Kresole in W. ermöglicht in einer zur Desinfektion erforderlichen Konzentration, sondern daſs die Desinfektionskraft einer Kresolseifenlsg. durch den Seifenzusatz erheblich gesteigert wird. Die Erhöhung der Desinfektionskraft durch die an sich wenig wirksame Seife ist darauf zurückzuführen, daſs die Desinfektionsobjekte der wirksamen Substanz, d. h. dem Kresol, zugänglicher gemacht werden, oder es kann sich aus Phenol, resp. Kresol u. Seife ein neuer komplizierter zusammengesetzter Körper von höherer Desinfektionskraft gebildet haben, oder schlieſslich erfährt die Lsg. des Desinfektionsmittels durch den Zusatz von Seife eine Steigerung des Dissociationsgrades und damit eine höhere Wirksamkeit. (Arch. Hyg. **47**. 213—42. Aug. Bern. Hyg. Inst. Freiburg i. Br.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

P. Carles, *Bodensätze und Flocken („Barégines") der schwefelhaltigen Wässer.* Vf. hat den Schlamm aus verschiedenen schwefelhaltigen Mineralww., sowie die Absätze, welche gewissermaſsen durch Koagulieren der gel. Stoffe mittels Mineralsubstanzen in derartigen WW. sich gebildet haben, u. die man als „Barégines" zu bezeichnen pflegt, untersucht. Letztere Substanzen bestehen aus den koagulierten organischen Stoffen der Schwefelww., den schnell unl. gewordenen Sulfiden, Silikaten, aus Schwefel u. den Resten von Organismen. Diese Schlammabsätze hatten eine verschiedene Färbung, vom Weiſs bis Schwarz durch schmutzig Rot hindurchgehend. Diese vielfachen Färbungen sind durch den mannigfachen Grad der Oxydation der Sulfide bedingt, sowie durch die Natur der letzteren selbst. Ihr Geruch wechselt je nach dem Grade ihrer Konservierung oder der Zers. der organischen N-haltigen Stoffe; unter Luftabschluſs gleicht derselbe faulenden Abww. des Haushalts. Von Metallsulfiden (As_2S_3, CuS, PbS, FeS, ZnS) wurden wechselnde Mengen gefunden, am meisten FeS, CuS und PbS. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 112—16. 1/8. [1/7.] Pharm. Ges. Paris.) PROSKAUER.

H. Rühle, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1902. (Chem. Zeitschr. **2**. 272—74. 1/5. 499—501. 15/5. 538—39. 1/6. 607—8. 1/7.) Woy.

Gustav Schweitzer, *Milchhygienische Studien.* (Schluſs von S. 455.) Der gefundene Milchsäure-Mikroorganismus ähnelt am meisten dem Bakt. acid. lact. Günther und Thierfelder, weist aber auch von diesem noch gewisse charakteristische Unterschiede auf. Vf. hat mit diesem Stäbchen geimpfte sterilisierte Milch bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Milchsäureproduktion bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Gärfähigkeit des Organismus lieſs sich durch die Acidität messen, die innerhalb einer gewissen Zeit und Temperatur in steriler Milch eintrat. Von dem Stäbchen wurde ein Kaseïn zur Gerinnung bringendes Enzym nicht produziert; die Gerinnung kommt bei ihm nur durch die Säurewirkung zu stande. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **18**. 563—70. 24/7. Hyg. Inst. Greifswald.) Proskauer.

C. A. Neufeld, *Butterini di Sorrento.* Butterini oder Mantechi di Sorrento sind Hohlkörper aus Käse von der Form eines Flaschenkürbis, welche mit Butter ausgefüllt werden und eine monatelange Aufbewahrung beider Stoffe in einem w. Klima ermöglichen. Aus der nach zehnstünd. Aufrahmen der Milch gewonnenen Butter werden Bällchen von etwa 75—80 g gebildet, in Eisw. gelegt, in die hutartige Hülle von Kuhkäse im Gewicht von etwa 250 g eingedrückt, vorsichtig in sd. W. eingetaucht, der weich werdende Käse schnell geschlossen, wieder in Eisw. getaucht, bis der Käse wieder hart ist, die M. 10 Stdn. in Salzw. eingelegt und aufgehängt. 1 kg kostet Mark 2,40. Der Käse hat etwa den Geschmack von Holländerkäse. Butterini derselben Herst. wurden nach einer Zwischenzeit von 3 Monaten untersucht. Der Säuregrad der Butter war in dieser Zeit um 6 Einheiten gestiegen, ohne daſs sich der Geschmack der Butter verschlechtert hätte. Der Käse hatte 14% W. verloren, war sehr hart geworden u. schmeckte wie alter trockener Holländer Käse. Schimmelbildung oder Verfärbungen konnten weder am Käse, noch an der Butter beobachtet werden. Die von **W. Rullmann** ausgeführte bakteriologische Unters. der Butterini ergab für 1 ccm Butter nach 48 Stdn. in Fleischwasserpeptingelatine 17200 Keime, auf einer Agarplatte bei 37° 18400 Keime in nur 2 Bakterienarten: Langstäbchen mit Sporen, ziemlich rasch Gelatine verflüssigend, und zweitens festwachsende, kleine Kolonien, aus Kugelform bestehend, welche beide keine Gärung erregen. Die Prüfung der zweiten Probe nach etwa 11 Wochen ergab auf Agar 14700 kleine, festwachsende Kolonien und 10 Schimmelkolonien. Das Wachstum von Bakterien in dem Butterini ist als ein sehr geringes zu bezeichnen. Die Unters. der Käsehülle ergab fast gleiche Ergebnisse, für 1 g Käse 36480 Keime, welche fast aus einer Reinkultur von kleinen gelben, festwachsenden Kolonien (Kugelformen) bestanden. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 637—41. 15/7. München. Kgl. Unters.-Anstalt f. Nahrungs- u. Genuſsmittel.) Woy.

Ch. Blarez, *Über den Gehalt der Mistellweine u. der anderen Weine an ätherlöslichen Säuren als Mittel zur Unterscheidung.* (Vgl. Gautier u. Halphen, S. 213.) Vf. weist darauf hin, daſs ein nicht vergorener, aus dem Most durch Alkoholzusatz bereiteter Mistellwein an ätherl. organischen SS. nur Apfelsäure, ein vergorener Wein aufserdem aber noch Bernsteinsäure enthält, welch letztere sich während der Gärung gebildet hat. Durch die Best. der ätherl. SS. ist also die Möglichkeit zur Unterscheidung eines Mistellweines von einem vergorenen Wein gegeben. Man dampft 25 ccm des zu untersuchenden Weines auf etwa 10 ccm ein, schüttelt 5mal mit je 25 ccm Ä. aus, verdunstet letzteren, löst den Rückstand in wenig W. und titriert mittels $^1/_{10}$-n. Natronlauge in Ggw. von Phenolphtaleïn. Die Mistellen ent-

halten nur etwa $^1/_3$ soviel ätherl. SS. (0,264, 0,333, 0,215 g S. pro l, als H_2SO_4 berechnet) wie die vergorenen Weine (0,9996, 0,882, 0,820, 1,100, 0,920 g). (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 64—65. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

Anton Waegner, *Über die Anwendung von Acetonacetylenlösungen in der analytischen Chemie.* Vf. hat Verss. angestellt, eine Lsg. von Acetylen in Aceton als Fällungsmittel für gewisse Metalle zu benutzen. In einer wss. neutralen Lsg. von Silbernitrat bewirkt das Reagens erst eine wolkige Trübung, dann einen weifsen, flockigen Nd., der alsbald hellgelb bis schmutzig gelb wird und sich beim Rühren zusammenballt. Zur Abstumpfung frei werdender und dann die Fällung störender Salpetersäure dient ein Zusatz von Ammoniumformiat. Der Nd., welcher im trocknen Zustande sehr explosiv ist, wird mit 5%iger Ammoniumnitratlsg. ausgewaschen u. auf dem Filter durch verd. HCl (ca. $^1/_3$-n.) in AgCl übergeführt, indem man die Abflufsöffnung des Trichters verstopft. Diese Fällung kann zur Trennung von Blei und Silber dienen, doch nur, wenn das Silber überwiegt, anderenfalls trotz sorgfältigen Auswaschens zu viel Silber gefunden wurde.

Beim Kupfer gibt nur die Oxydulform mit Acetylen unl. Verbb., weshalb Cuprilsgg. erst zu reduzieren wären, was am besten nach ILOSVAY VON NAGY ILOSVA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2697; C. **99**. II. 975) in ammoniakalischer Lsg. durch Hydroxylaminchlorhydrat geschieht. Der Nd. ist jedoch so unbeständig und leicht oxydierbar, dabei ebenfalls explosiv, dafs diese Fällungsweise wenig Aussicht auf Brauchbarkeit bietet. (Österr. Chemiker-Ztg. **6**. 313—15. 15/7. [Juni.] Wien. K. k. techn. Hochschule.) WOY.

M. Siegfried, *Über Methoden zur Begutachtung des Fleischextrakts.* Ohne behaupten zu wollen, dafs im Handel kein Fleischextrakt mit präformierter Bernsteinsäure vorkommt, legt Vf. dar, dafs KUTSCHERS u. STEUDELS diesbezügliche Angaben (Ztschr. physiol. Ch. **38**. 101; C. **1903**. I. 1430) nicht beweiskräftig sind. Vf. zeigt, dafs bei der von den genannten Autoren angewandten starken H_2SO_4-Konz. die bekanntermafsen bernsteinsäurehaltige Phosphorfleischsäure hydrolytisch fast vollständig gespalten wird. Diese Zerlegung folgt nicht nur aus der nachweisbaren Abspaltung von Bernsteinsäure, sondern gleichfalls aus der Abspaltung von ursprünglich organisch gebundenem Phosphor, die sich während der Ätherextraktion in stark saurer Lsg. vollzieht. Auch das zweite Verf. von KUTSCHER u. STEUDEL zum Nachweis präformierter Bernsteinsäure ist nicht einwandsfrei; denn die Voraussetzung, dafs Ammoniumsulfat Phosphorfleischsäure aussalzt, trifft ebensowenig zu als die Annahme, dafs keine andere durch Hydrolyse Bernsteinsäure liefernde Verb. im Fleischextrakt enthalten sei, bewiesen ist. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 126—32. 31/7. [19/6.] Leipzig. Chemische Abteil. des Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Fonzes-Diacon u. Carquet, *Volumetrische Bestimmung der Alkalinitroprussiate u. der löslichen Kadmiumsalze.* Das Verf. beruht auf der Unlöslichkeit des Nitroprussidkadmiums in W. Man versetzt die Lsg. eines Nitroprussiats mit einem bekannten Volum titrierter Kadmiumnitratlsg. und titriert entweder den Überschufs des $Cd(NO_3)_2$ mit Na_2S-Lsg. in Ggw. von ein paar Tropfen Nitroprussidnatriumlsg. zurück oder aber löst den Nd. von Nitroprussidkadmium in ammoniakalischem W. und fällt das Cd durch titrierte Na_2S-Lsg. aus. Cyanide müssen zuvor durch Hindurchleiten von CO_2 durch die sd. Lsg., Ferro- und Ferricyanide durch Fällen mittels $ZnSO_4$ entfernt werden. — Das Verf. läfst sich auch umgekehrt zur titrimetrischen Best. des Cd anwenden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 636—38. 5/7.) DÜSTERBEHN.

H. Wefers-Bettink, *Verdächtiger Lebertran.* Es werden die Eigenschaften

eines allem Anschein nach mit Robben- oder Haifischtran verfälschten Lebertrans angegeben. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 621—23. 1/8. Utrecht. Pharm. Lab.) HENLE.

Pharmazeutische Chemie.

Otto Schmatolla, *Lysol und Lykresol.* Vf. hat unter Benutzung der von ihm ausgearbeiteten Methoden (Pharm. Zeitung **47**. 978; **48**. 288; Chem.-Ztg. **27**. 634; C. **1903**. I. 259. 1156; II. 307) von neuem eine Probe Lysol untersucht und 34% Seife, 48% Kresol, 1,3% KW-Stoffe, 0,7% Glycerin und ca. 16% W. gefunden. — Zur Prüfung von *Kresolseifenlösungen* (Arzneibuchware) auf deren Wassergehalt ist folgende Methode die sicherste. 20 g der Lsg. werden mit 10 ccm verd. H_2SO_4 u. 20 ccm PAe. in einem Meſscylinder zusammengeschüttelt; die wss. Schicht darf höchstens 14,9 ccm einnehmen. (Pharm. Zeitung **48**. 560—61. 15/7.) DÜSTERBEHN.

A. B. Stevens, *Akonit. Ein Vergleich der chemischen u. physiologischen Untersuchungsmethoden.* Vf. hat die nachstehend beschriebene chemische Wertbestimmungsmethode mit zwei physiologischen, der SQUIBBschen (Ephemeris **1**. 126) und einer weiteren, die auf der Best. der für einen 30 g schweren Frosch letalen Dosis beruht, verglichen und folgendes festgestellt. Die durch Einw. von Hitze entstehenden Zersetzungsprodd. des Akonitins sind nicht die gleichen, welche sich bei der natürlichen Zers. bilden; erstere neutralisieren S., letztere nicht. Die Ermittlung der letalen Dosis ist als Wertbestimmungsmethode ungeeignet. Die SQUIBBsche Methode leistet bei der Beurteilung der Güte der Droge u. deren Präparaten gute Dienste, ist aber als Wertbestimmungsmethode weniger geeignet, als die chemische Methode. Letztere ist ihrerseits unzuverlässig für die Wertbest. der Extrakte, gibt dagegen völlig sichere Resultate, wenn es sich um die Beurteilung der Droge selbst und deren Präparate handelt, zu deren Darst. Hitze nicht in Anwendung kommt.

Die geeignetste chemische Methode zur Wertbest. der Droge ist folgende: Man maceriert 10 g der Droge 4 Stunden lang mit 75 ccm eines Gemisches von 7 Vol. A. und 3 Vol. W., extrahiert die M. in einem kleinen Perkolator von 25 mm Durchmesser mit der gleichen Fl., bis 150 ccm Perkolat erzielt sind, mischt das Perkolat in einem Teller mit 5 g Bimssteinpulver und verdampft bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit 5 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 und 10 ccm W., filtriert die Extraktlsg. ab, wäscht Teller und Filter mit weiteren 40 ccm W. nach, versetzt die Fl. mit 2 ccm Ammoniak, schüttelt sie nacheinander mit 25, 15, 10 und 10 ccm Ä. aus, verdampft den Ä., löst den Rückstand in 3 ccm $^1/_{10}$-n. S. und titriert den Überschuſs an letzterer in Ggw. von Hämatoxylin mit $^1/_{50}$-n. Alkali zurück. Durch Multiplikation der vom Alkaloid verbrauchten ccm S. mit 0,645 erhält man den Prozentgehalt an Alkaloid. — Tinktur u. Extrakt werden in gleicher Weise untersucht. (Pharmaceut. Archives **6**. 49—55.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXII. Die obere Existensgrenze von Schoenit, Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat, Astrakanit, Leonit und Kainit bei Anwesenheit von Steinsalz.* Um über die Temperatur bei der B. der Salzlagerstätten Schlüsse ziehen zu können, muſs man die Grenzen feststellen, ober- oder unterhalb deren gewisse in diesen Lagerstätten vorkommende Mineralien existenzfähig sind. Es war von den Vff. schon früher festgestellt worden (Sitzungsber.

Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin. **1902**. 280. 374; **1903**. 500; C. **1902**. I. 1125. 1418; **1903**. II. 62), dafs die Mineralien Langbeinit, Loeweït und Vanthoffit nicht unter 37,43, resp. 46° entstanden sein können. In dieser Arbeit wurden dilatometrisch und tensimetrisch die Temperaturen bestimmt, oberhalb welcher in Ggw. von festem Kochsalz die Sulfate nicht mehr existieren können. Diese Grenzen sind für Glaubersalz, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, 18°, für Schönit, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 26°, Reichardtit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 31°, Hexahydrat des Magnesiumsulfats, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, 35,5°, Astrakanit, $Na_2MgSO_4 \cdot 4H_2O$, 59°, Leonit, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, 61,5° und Kainit, $KMgSO_4Cl.3H_2O$, 83°. Für Mineralgemenge sollen die Existenzgrenzen später untersucht werden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin. **1903**. 678—84. [11/6.*].) BODLÄNDER.

E. Fedoroff, *Einfluſs des Kapillar-, Wärme- und elektrischen Stromes auf die Bildung der Kristalle.* Der Zweck der Unters. ist die Darst. von sehr dünnen Kristallplättchen von bestimmter Dicke auf natürlichem Wege, der grofsen Vorteile vor Dünnschliffen wegen. Nach anfänglichen Verss. mit parallelen Schichten gesättigter Lagg. zwischen Deckgläschen wurde der Erfolg dadurch erreicht, dafs die Gläser keilförmig angeordnet wurden und die konz. Lag. durch Vaseline zum Teil vor dem Verdunsten geschützt wurde. Das Original gibt Details und Abbildungen. Die Dicke der einzelnen Kristalle ist natürlich leicht meſsbar.

Vf. hat nun die Einflüsse obiger Ströme auf die Entstehung u. Änderung entstandener Kristalle zwischen diesen keilförmigen Platten an $ZnSO_4$ u. $CuSO_4$ untersucht und beschreibt seine Beobachtungen detailliert. Die Existenz und Richtung des Kapillarstromes hat Vf. an den Bewegungen zufällig zwischen die Keilflächen geratener Luftbläschen beobachtet. Durch seitliches Erwärmen mittels eines glühenden Drahtes konnte die Entstehung eines Diffusionsstromes vom warmen zum kalten Teil nachgewiesen werden. Der elektrische Strom ruft einen Diffusionsstrom von der Kathode zur Anode hervor. (Bull. Acad. St. Pétersb. **18**. Nr. 2. 53—63. 1/7. [4/2.].) DAUGE.

Ch. M. Palmer, *Chrysokoll.* Material von Pinal County, Arizona, büfste über Schwefelsäure in einem Tage mehr als 12% ein. Anderes, gleichfalls aus Arizona stammendes verlor in 33 Tagen unter denselben Umständen 18,96% u. in 24 Stdn. bei 100° 19,60%. Innerhalb von 48 Stunden glich es den Verlust nicht nur aus, sondern nahm noch 0,68% auf, und zwar ohne sich in Bezug auf Farbe und allgemeines Aussehen zu ändern. Bei Rotglut stellte sich ein Verlust von 27,28% heraus. Eine dritte Probe verlor in 11 Tagen über Schwefelsäure 20,54% u. nahm über W. in 4½ Tagen dieselben und noch 5,14% auf, gleichfalls, ohne sich im Aussehen zu ändern. Bei 100° verlor dieses Material 20,72% und bei Rotglut 29,14%, wobei es schwarz wurde. Nach diesen Daten ist der Gehalt an molekular gebundenem W. auffallend hoch und mahnt zur Vorsicht in Bezug auf das, was man bei Mineralanalysen als hygroskopische Feuchtigkeit bezeichnet. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 45—48.) ETZOLD.

Fr. Kovář, *Chemisch-mineralogische Mitteilungen und Analysen.* 1. *Dolomit* von Hrubšic. Dünne Überzüge auf Serpentin. 2. *Wollastonit* von Bystré bei Polička. Faserige Aggregate im körnigen Kalkstein. 3. *Bronzit* von Mohelno. Nester und Adern im Serpentin. 4. *Diallag* von Naměst. Grobkörniges, dunkelbraunes, wahrscheinlich mit Serpentin in Verb. stehendes Gestein. 5. *Lussatit* von Bojanovic. Grünliche Knollen im Serpentin. 6. *Zoisit* von Borovina. Rosenrote stengelige Partien im kristallinen Kalkstein.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$MnCO_3$	$FeCO_3$	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O	Unl.	Summe
1.	54,21	37,84	3,05	2,56	0,22	0,08	0,12	1,87	99,95

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverl. bezw. H_2O	Summe
2.	51,45	0,81	—	—	Sp.	46,82	0,47	0,56	100,11
3.	54,39	1,70	—	7,36	Sp.	1,64	34,52	0,10	99,71
4.	48,63	1,84	—	13,35	2,29	20,15	13,31	—	99,57
5.	92,60	3,36		—	Sp.	0,47	1,13	2,72	100,28
6.	38,91	29,38	4,46	—	0,17	25,18	0,44	2,06	100,60

(Ztschr. f. chem. Industrie **1901**. 155—59. u. Chem. Blätter **1901**. 233—38; Z. Kristall. **37**. 500. Ref. VREBA.) ETZOLD.

Th. Wiese, *Die nutzbaren Eisensteinlagerstätten — insbesondere das Vorkommen von oolithischem Roteisenstein — im Wesergebirge bei Minden.* Vf. gibt einen Abriſs des geologischen Aufbaues vom Wesergebirge, welches aus Jura (vom oberen Dogger an) und Wealden gebildet wird. Die im allgemeinen flötzartigen Roteisensteinvorkommen gehören dem oberen Oxford an, indem sie sich in einem festen grauen bis blauschwarzen Kalkstein mit versteckter feinkörniger, oolithischer Struktur finden, der sich zwischen die festen, sandigen Kalksteine des unteren Oxford und die blauen Kalk- und Mergellagen des unteren Kimmeridge einschiebt. Jene ganze blauschwarze Kalksteinschichtenfolge ist eisenführend (5 bis über 9%), und zwar reichert sich das Eisen in scharf von der Nachbarschaft getrennten Lagen an, so daſs dieselben 12 bis gegen 60% Fe_2O_3 enthalten. Die B. solcher Flötze wird auf Zufuhr eisenoxydulhaltiger Lsgg. während der Ablagerung des Kalksteins zurückgeführt. Der kalkigmergelige Eisenoolith des unteren Kelloway enthält lokal genug (42%) Fe_2O_3, um als Flötz (Wittekindflötz) bezeichnet zu werden. An Stelle der jetzt abgebauten Roteisensteine wurden früher die in den diluvialen Schottermassen lagernden Eisennieren mit einigen 50% Fe_2O_3, so wie Sphärosiderite des unteren Dogger verhüttet. (Ztschr. f. prakt. Geologie **11**. 217—31.) ETZOLD.

J. Bellinger, *Über die Entstehung der Mangan- und Eisenerzvorkommen bei Niedertiefenbach im Lahntal.* Die Erzvorkommnisse entstehen durch die Verwitterung des Stringocephalenkalkes und jüngeren Schalsteines. Der Gang dieser Verwitterung wird nach BISCHOF, VOLGER u. a. geschildert u. durch charakteristische Lagerstättenprofile erläutert. (Ztschr. f. prakt. Geologie **11**. 237—41.) ETZOLD.

W. G. Brown, *Analyse des Wassers vom Hinton (West-Virginia).* Das Hintonwasser zeichnet sich durch seinen groſsen Gehalt an Mn-, Ni- und Co-Salzen aus, der nur durch das Rocegnowasser (Südtirol) übertroffen wird. D^{15}. 1,007, Trockenrückstand pro l bei 180° 1,2836 g. 1 l enthält in g: KCl 0,0087, NaCl 0,7785, $CaCl_2$ 0,1776, $MgCl_2$ 0,0847, $MgCO_3$ 0,0710, Al_2O_3 0,0024, SiO_2 0,0128, $FeCO_3$ 0,0215, $MnCO_3$ 0,0848, $CoCO_3$ und $NiCO_3$ 0,0073. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 647 bis 648. Juni.) ALEXANDER.

R. Haack, *Das neue Leitungswasser der Stadt Berlin in chemischer und bakteriologischer Hinsicht.* Vf. schildert die geologischen Untergrundverhältnisse der Stadt Berlin u. Umgegend u. die chemische Zus. des daraus geschöpften Grundw.; dasjenige aus dem Tiefalluvium (bis zu 90 m) in der Nähe des Tegeler Sees benutzt jetzt die Stadt Berlin zur Wasserversorgung zusammen mit dem aus dem Müggelsee geschöpften, durch Sandfiltration vorher gereinigten W. Die Analysenresultate werden tabellarisch mitgeteilt. Da das Grundw. eisenhaltig ist, wird es in Rieselhäusern über Horden aus Holzstäben, die bierkastenähnlich übereinander angeordnet sind, etwa 3 m hoch gerieselt und nach dieser Durchlüftung durch Sand filtriert. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 154—74. 21/7. [7/5.*] Berlin.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

L. W. Winkler, *Die Meniskuskorrektionswerte des Quecksilbers und Wassers.* Die vom Vf. Z. anal. Ch. **40**. 403; C. **1901**. II. 254 mitgeteilten Korrektionswerte des Quecksilbermeniskus sind von GÖCKEL (Z. f. angew. Ch. **16**. 49; C. **1903**. I. 535) als unrichtig bezeichnet worden. Vf. weist nunmehr nach, dafs die GÖCKELschen Zahlen falsch sind, während seine nochmals nach einer anderen, genau beschriebenen Methode bestimmten Werte mit den zuerst mitgeteilten befriedigend übereinstimmen. Für W. stimmen Vfs. und GÖCKELs Werte von 4 mm Rohrweite ab ziemlich gut überein. Bezüglich engerer Röhren sind GÖCKELs Werte aber viel zu grofs. (Z. f. angew. Ch. **16**. 718—24. 28/7. Budapest. Univ.-Lab. v. Prof. C. v. THAN.) WOY.

Gustav Kabrhel, *Die Bestimmung des Filtrationseffektes der Grundwässer.* Die vom Vf. angewandte Methode beruht darauf, den Filtrationseffekt des Bodenfilters selbst festzustellen, indem man aus verschiedenen Tiefen, von der Oberfläche angefangen bis unter das Niveau des Grundw. entnommene Bodenproben bakteriologisch untersucht, wozu der sterilisierte Erdbohrer von FRAENKEL benutzt wird. Die Abmessung des Bodenquantums zum Anlegen von Plattenkulturen wird unter Benutzung eines 0,05 ccm fassenden Platinlöffels ausgeführt. Zur Gewinnung einer genauen u. vollkommenen Anschauung von dem Filtrationseffekt bei Grundw. wird sowohl die vertikale, als auch die horizontale Filtration bestimmt. Der vertikale Filtrationseffekt spielt sich in dem Resultat der bakteriologischen Unters. der von der Oberfläche bis zum Grundwasserniveau entnommenen Bodenproben ab, der horizontale Filtrationseffekt dagegen in den Resultaten der Unters. der Proben aus dem Bereich des Grundw. selbst.

Am Schlufs der Abhandlung zeigt Vf. an einem Beispiel die Benutzung der Methode. (Arch. Hyg. **47**. 195—212. Aug. [7/3.*] Böhm. Kaiser Franz-Josephs-Akad.) PROSKAUER.

G. Claude u. **E. Demoussy**, *Über die Trennung von Gasgemischen durch Zentrifugalkraft.* Nach Mitteilungen gewisser französischer und italienischer Forscher soll, entgegen früheren Beobachtungen der Vff., eine partielle Trennung von Gasgemischen durch Zentrifugalkraft ausführbar sein. Mittels einer (im Original beschriebenen) verbesserten experimentellen Anordnung haben die Vff. eine erneute Prüfung der Frage vorgenommen. Die lineare Geschwindigkeit der äufsersten Teile des mit dem Gasgemisch gefüllten starken Stahlrohres wurde auf 94 m pro Sekunde gesteigert. Durch Zentrifugalbeschleunigung werden die Ventile, welche die drei Teile des Rohres trennen, geöffnet; beim Aufhören der ($^1/_2$—1 Stde. fortgesetzten) Rotation schliefsen sie sich und erlauben so eine genaue Analyse des Gasinhaltes jeder Abteilung für sich. Die Verss. wurden mit Luft, einem CO_2-O- und einem CO_2-H-Gemisch (unter Drucken von 5—7 Atmosphären) ausgeführt. Trotz sorgfältigster Ausführung der Verss. liefs sich doch keine Anreicherung des äufsersten Teiles an dem dichteren Gase beobachten, und es ist unwahrscheinlich, dafs die abweichende Form des von anderen Forschern verwendeten Rotationsbehälters andere Resultate geben sollte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 250—53. [27/7.*].) MITTASCH.

H. Nissenson und **Ph. Siedler**, *Titrimetrische Bestimmung des Antimons in Hartblei.* Vff. geben eine kritische Übersicht über die zur Zeit gebräuchlichen gewichts- und mafsanalytischen Bestimmungsmethoden des Antimons. Bei vergleichenden Bestst. hat die Methode von GYÖRY (Z. anal. Ch. **32**. 445; C. **93**. II. 495) sehr gute Ergebnisse geliefert. Vff. haben sie zur Titration des Antimons in

Hartblei vorzüglich brauchbar ausgestaltet. Ca. 1 g des fein gepulverten Hartbleies werden mit 20 ccm einer gesättigten Lsg. von Brom in kons. HCl unter öfterem Umschütteln nur gelinde erwärmt, und wenn alles gel. ist, so lange gekocht, bis die Dämpfe höchstens noch schwach gelblich sind. Man läfst etwas erkalten, gibt 2—3 erbsengroſse Kristalle von Natriumsulfit zu, kocht zur Vertreibung der SO_2 etwa 5 Minuten, setzt 20 ccm verd. HCl zu, kocht nochmals auf und titriert die h. Lsg. mit einer Lsg. von 2,7852 g reinsten Kaliumbromats im Liter. Als Indikator ist Methylorange nicht geeignet, da die zur Titration vorliegende Lsg. meist bräunlich gefärbt ist. Einen vorzüglichen Umschlag gibt aber Indigo. 3 Tropfen der schwefelsauren Lsg. gehen aus Blaugrün durch Grüngelb mit dem letzten Tropfen Bromatzusatz in schwaches Gelb mit einem Stich ins Rötliche über. Verblafst bei der ersten Titration einer unbekannten Substanz das Blau vorzeitig, so gibt man nochmals 3 Tropfen Indigo zu. Bei der zweiten Titration setzt man den Indikator erst zu, wenn der Endpunkt der Titration nahezu erreicht ist.

Die durch diese Titration erhaltenen Zahlen stimmen mit den auf elektrolytischem Wege erhaltenen genau überein. Antimonverluste durch Verdampfung treten nicht ein. Kupfer und Eisen sind in den Mengen, wie sie im Hartblei vorkommen, ohne Einfluſs auf die Richtigkeit der Titration. Arsen wird schon bei der Lsg. der Legierung in Bromsalzsäure verdampft. Selbst in bedeutenden Mengen verflüchtigt es sich als Bromür. Die Best. ist in allerhöchstens $^3/_4$ Stunden beendet. Auch Sb in Form des H_2S-Nd. läfst sich nach Lösen in h. kons. HCl ohne weiteres mit Kaliumbromat titrieren. Der in der Lsg. schwimmende Schwefel und eventuell ungelöste Sulfide beeinträchtigen die Titration nicht. (Chem.-Ztg. **27**. 749—52. 29/7. Zentrallab. der A. G. zu Stolberg und in Westfalen.) Woy.

Richard Amberg, *Über die Elektrolyse alkalischer Zinklösungen.* Schluſsfolgerungen aus Arbeiten von Hantzsch und Rubenbauer führten den Vf. bei der Ausarbeitung seiner elektrolytischen Fällungsmethode darauf, daſs das Verhältnis von Alkali zum Zn zur Erzielung guter Resultate wichtig sei, was sich auch nachher bestätigte. Statt des bisher benutzten Platins, lieſs sich mit gröſserem Vorteil Nickel als Blech oder Schale für die Kathode benutzen. Mit NH_3 wurden günstige Ergebnisse nicht erzielt, bessere mit Natron, die besten mit Kalilauge. Ist Zink neben Kalilauge allein vorhanden, so muſs das Verhältnis der Mole K : Zn = 45 sein, wobei die D. der Lauge nicht unter 1,05 sinken soll. Ist das Zn ursprünglich als Salz vorhanden gewesen, so muſs das Verhältnis = 75 und die D. der Lsg. 1,06 sein (—400, resp. 1,40). Nitrate geben schwammiges Zn. KCN macht den Nd. glatt und festhaftend, vergröſsert aber die Zeit der Abscheidung. Die Spannung soll bei 20° und 2 cm Elektrodenentfernung 3—3,1 Volt betragen. Zur schnellen Abscheidung beginnt man mit einer Anfangstemperatur von 60—70° und 3 Volt und einer Stromdichte von 1,5—3 Amp./100 qcm² und geht auf 0,5 Amp. unter Abkühlung. Später kann wieder auf 3 Amp. erhöht werden. In 3—5 Stdn. lassen sich 0,3 g Zn auf 100 qcm² niederschlagen. Das Auswaschen muſs in der Kälte geschehen. Von Al und Mg kann man Zn trennen, nicht von Bi und Fe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2489—94. 25/7. [8/7.] Aachen. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) Meusser.

Archibald E. Garrod, *Einige weitere Beobachtungen über die Reaktion des Urochroms mit Acetaldehyd.* Vor mehreren Jahren hat Vf. angegeben, daſs beim Zusatz von Acetaldehyd zu einer alkoh. Lsg. von Urochrom eine Substanz entsteht, die ihrem spektroskopischen und sonstigen Verhalten nach dem *Urobilin* sehr ähnlich ist. Die Rk. beruht nicht auf einer Einw. des Aldehyds selbst — reiner, frisch destillierter oder in der Kälte und im Dunkeln aufbewahrter Aldehyd ist unwirk-

sam —, sondern sie wird durch ein Prod. erzeugt, das aus dem Aldehyd durch den Einfluſs von Licht und Wärme sich bildet, dessen chemische Natur aber nicht ermittelt werden konnte. Der aus dem Urochrom hervorgehende urobilinähnliche Körper verhält sich genau so, wie die aus dem Hämatin, resp. dem Bilirubin hergestellten urobilinähnlichen Prodd. Läſst man den Acetaldehyd länger einwirken, als zur B. der urobilinartigen Substanz erforderlich ist, so entsteht noch ein zweiter, durch ein charakteristisches Absorptionsspektrum gekennzeichneter Stoff. Ebenso wie Urobilin aus Urochrom, so scheint auch umgekehrt Urochrom aus Urobilin gewonnen werden zu können, u. zwar schon durch bloſses Eindampfen einer wss., ein wenig Ä. enthaltenden Lsg. von Urobilin auf dem Wasserbade. Die Acetaldehydrk. des Urochroms ist äuſserst empfindlich; noch Lsgg. von 1 Tl. Urochrom auf 30000 Tle. Ä. zeigen bei Zusatz von wirksamem Acetaldehyd das charakteristische Urobilinspektrum. (Journal of Physiology **29**. 335—40. 15/6.) BURIAN.

R. Dupouy, *Farbenreaktion von Chloroform, Bromoform und Jodoform.* Chloroform gibt mit Phenolen in Ggw. wasserfreier Pottasche intensive Farbenrkk., vermutlich durch B. von Farbstoffen der Auringruppe. Erhitzt man $^1/_2$ ccm einer 5%ig. alkoh. Thymollsg. mit einem Tropfen $CHCl_3$ und etwas Pottasche und hält etwa $^1/_2$ Minute im Kochen, so entsteht ein Gelb mit rötlichem Scheine. Gibt man jetzt 1 ccm H_2SO_4 vorsichtig zu und erhitzt abermals zum Kochen, so entsteht ein prachtvolles Violett. Diese violette Fl. gibt, mit Essigsäure etwas verdünnt, ein Absorptionsspektrum, welches dem des Oxyhämoglobins ähnelt. Mit W. verd., wird die Fl. blau und zeigt ein Absorptionsband zwischen D u. Rot. Diese Rkk. unterscheiden sich demnach wesentlich von der violetten Farbenrk., welche VITALI in einem Gemisch von Pottasche und Thymol durch Einleiten von $CHCl_3$-Dämpfen erhält. Läſst man nach VITALI (Gaz. chim. ital. **1881**. 489) die Dämpfe durch 1 ccm einer alkoh. Thymollsg. streichen und verfährt dann wie Vf. mit H_2SO_4, so lassen sich sehr geringe Mengen $CHCl_3$ durch die Violettfärbung nachweisen. Tritt eine Gelbfärbung nicht ein, so braucht man nicht erst weiter zu prüfen. Gelegentlich tritt auch bei Abwesenheit von $CHCl_3$ eine recht schwache Blaufärbung durch H_2SO_4 allein auf, welche dann aber keinerlei Spektralrk. gibt. Bromoform und Jodoform geben die gleichen Rkk., wenn letztere auch nicht so glatt, so daſs auf diese Weise allgemein die Trihalogenderivate des Methans nachgewiesen werden können. (Bull. de la Société de Pharmacie de Bordeau **1903**. p. 140. Mai. Durch Chem. News **88**. 37—38. 24/7.) WOY.

W. Völtz, *Eine neue Methode der Fettbestimmung.* Vf. macht genauere Angaben über die von C. LEHMANN in der vorläufigen Mitteilung (s. S. 468) veröffentlichte Fettbestimmungsmethode mittels der Kugelmühle. Der Abhandlung sind Zeichnungen beigegeben, durch welche das Verf. näher demonstriert wird. Die zur Extraktion benutzten Glasflaschen fassen etwa 200 ccm u. sind mit Glasstopfen verschlossen. Nachdem die zu extrahierende Substanz in die Gefäſse, die auch entsprechend gröſser gewählt werden können, gebracht ist, beschickt man sie bis zu etwa $^4/_5$ des Volumens mit Porzellankugeln von etwa 10—12 mm Durchmesser, füllt Ä. bis zu der gleichen Höhe auf und befestigt die verschlossene Flasche zwischen Filz- oder Korkplatten in einem Behälter von Zinkblech, dessen Achse durch eine Ringscheibe mittels eines Motors in Umdrehung versetzt wird. Empfehlenswert ist eine Geschwindigkeit von 100—120 Umdrehungen in der Minute.

Nach Angabe von C. LEHMANN hat die Firma ROBERT MUENCKE-Berlin einen App. angefertigt, mit welchem man 18 Analysen gleichzeitig ausführen kann. Es werden Fettbestimmungen mitgeteilt, die an Hefe, Leinkuchen, Brot, Fleisch, Pferdehirn ausgeführt worden sind, und bei denen die Resultate mit den nach SOXHLETs

und DORMEYERs Fettbestimmungsverff. erhaltenen Ergebnissen verglichen werden. Die Resultate der Verss. faſst Vf. wie folgt zusammen: In der Methode der Extraktion mit Hilfe der Kugelmühle und reinem Ä. scheint ein Weg gefunden zu sein, um den Gehalt an Fett in befriedigend richtiger u. nicht zu schwierig auszuführender Weise zu bestimmen. Die Hilfen durch A., Chlf., Pepsin-HCl erscheinen insofern bedenklich, als, relativ groſse Mengen nicht fettartiger Substanzen extrahiert, wahrscheinlich von anderen Stoffen (Eiweiſs?) abgespalten werden können. Die Methode erscheint auch geeignet, Massenanalysen auszuführen, da es leicht ist, eine groſse Zahl solcher Kugelmühlen in einem Gestell zu vereinigen. Endlich dürfte noch als besonderer Vorteil hervorgehoben werden, daſs man durch Anwendung sehr groſser Flaschen mit denselben kleinen Porzellankugeln leicht groſse Mengen Extrakte zu genaueren Unterss. gewinnen kann. Wichtig ist nur, darauf zu sehen, daſs eine möglichst feine Zerkleinerung der zu untersuchenden Substanz erreicht und der Ä. einige Male (2—4mal) gewechselt wird. Zu ersterem Zwecke wird nur die Mischung mit Seesand empfohlen, die selbst frisches Fleisch und ähnliche Substanzen leicht zu analysieren gestattet. Man wird in höchstens 48 Stunden, meist bereits erheblich früher, die Extraktion beendet haben können. Daſs während der Nacht die Tätigkeit des Motors nicht unterbrochen zu werden braucht, man also die 24 Stdn. des Tages leicht voll auszunutzen vermag, ist als ein Vorzug der Methode ebenfalls noch zu erwähnen.

Bei der Analyse der meisten Futtermittel dürfte die SOXHLETsche Ätherextraktionsmethode befriedigende Resultate liefern, wofür auch die bei der Analyse des Leinkuchens gemachten Erfahrungen sprechen; es wäre ihr somit der gröſseren Einfachheit wegen in diesen Fällen der Vorzug vor dem Extraktionsverfahren in der Kugelmühle zu geben. (PFLÜGERs Arch. **97**. 606—33. 24/7. Zootechn. Inst. Landw. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

Ragnar Berg, *Einiges über die Untersuchung des Bienenwachses.* Vf. gibt eine ausgezeichnete kritische Übersicht über den heutigen Stand der Wachsanalyse und ein auf fast 3000 Proben beruhendes analytisches Material. Zur Best. der Säurezahl kocht er 4 g Wachs mit 80 ccm 96%ig. A. einige Minuten auf einem Drahtnetz und titriert in einem Zuge mit $^1/_2$-n. alkoh. KOH bis zur Rötung, Phenolphtaleïn als Indikator. Dann gibt Vf. 30 ccm der $^1/_2$-n. Lauge zu, kocht mindestens 4 Stdn. mit Rückfluſskühler, bei ost- und südasiatischem Wachs am besten 8 Stdn. und titriert mit $^1/_2$-n. wss. HCl bis zur Entfärbung. Die Gesamtsäurezahl nach BENEDIKT-MANGOLD hält Vf. für wertlos, für sehr brauchbar dagegen die BUCHNERsche Zahl (Chem.-Ztg. **19**. 1422; C. **95**. II. 664). Jedoch darf man die alkoh. Lsg. nicht abkühlen und gleich filtrieren, sondern sollte sie mindestens 12 Stdn. ruhig stehen lassen. Alsdann erhält man stets übereinstimmende, sonst aber leicht zu 20—30% zu hohe Zahlen. Zur Jodzahl löst Vf. 0,75 g in 40 ccm Chlf. bei mindestens 20° und läſst mit 25 ccm Jodlsg. wenigstens 12 Stunden stehen. Wenn Wachs teilweise wieder ausfällt, so geschieht das in so lockerer Form, daſs die Jodaufnahme nicht gestört wird. Die Refraktionsbest. wird bei wenigstens 67° vorgenommen. Bei dem neuen ZEISSschen App. kann man unbedenklich die Temperatur stundenlang auf 70—80° halten. Die F.-Best. nimmt Vf. nach der Tropfmethode vor. Zusätze von Carnaubawachs verraten sich hierbei dadurch, daſs der Tropfen nicht ganz fl. werden will und unverhältnismäſsig später abtropft.

Eine gute qualitative Probe auf fremde KW-Stoffe ist die, daſs man die genau neutralisierte Lsg., in welcher die Verseifungszahl bestimmt war, zum Kochen erhitzt und vorsichtig u. unter kräftigem Schwenken das gleiche Volumen sd. W. zusetzt. Bleibt die Fl. klar, so liegt kein Zusatz fremder KW-stoffe vor. Der umgekehrte Schluſs ist dagegen nicht sicher, da sich ost- und südasiatische Wachse

hierbei wegen ihres hohen Gehaltes an Myricylalkohol fast stets trüben. Ceresin und Paraffin sind durch Geruch oder F. der nach dem Verseifen durch Wasserzusatz abgeschiedenen KW-stoffe zu unterscheiden. Als Zusatz kommt Paraffin mit F. höchstens bis 52° in Betracht, Ceresin hat 60—72°. Kolophonium kann man auch in geringen Zusätzen durch die STORCHsche Rk. erkennen: Kochen mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, Abkühlen u. Herabfliefsen lassen eines Tropfens konz. H_2SO_4 an der Glaswandung, worauf schön violette, bald schmutzig olivbraun werdende Färbung entsteht. Neutralfette erkennt man durch die Akroleïnrk. Die Lsg. der HÜBLschen Probe säuert man an, filtriert, kons. das Filtrat und erhitzt mit Kaliumdisulfat. Das Akroleïn kann man weiter nach LEWIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3388; C. **1900**. I. 103) durch Blaufärbung erkennen, wenn man einen Porzellantiegeldeckel, der mit einer Lsg. von Nitroprussidnatrium und etwas Piperidin angefeuchtet wurde, in die Dämpfe hält. Zur quantitativen Best. des Glycerins benutzt Vf. die Oxydationsmethode von BENEDIKT-ZIGMONDY. Die Fl. ist vor dem Kochen zur Austreibung der SO_2 stark salzsauer zu machen. Carnaubawachs erkennt man leichtesten durch den charakteristischen Geruch beim Erhitzen der Probe auf einem Platinbleche, In der Tabelle, welche nach Produktionsländern geordnet ist, fallen besonders die niedrigen Säurezahlen der indischen (Ghedda) Wachse auf, 6,3—9 bei normalen Verseifungszahlen 93—106. (Chem.-Ztg. **27**. 752 bis 756. 29/7.) WOY.

Ch. Porcher und **Ch. Hervieux**, *Über Harnindikan*. Die Vff. zeigen, dafs die in Frankreich vielfach zur Harnreinigung empfohlenen Quecksilbersalze für die Indikanbestst. ungeeignet sind; sie benutzen, wie üblich, hierfür Bleisalze, speziell Bleiessig. Zur Umwandlung der Indoxylverbb. in Indigo dient Spaltung mit HCl und darauffolgende Oxydation mit verd. H_2O_2, von dem ein geringer Überschufs nicht schädigt. Je schneller die Oxydation ausgeführt wird, desto reiner ist das entstehende Indigoblau, während bei langsamem Verlauf mehr Indigorot entsteht. Letzteres ist keinesfalls als Verunreinigung zu betrachten, sondern geht gleichfalls aus dem Harnindikan hervor. Die Vff. fanden mit ihrem Verf. letzteres so häufig, dafs sie die diagnostische Bedeutung der Indikanurie nur gering veranschlagen. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 147—54. 31/7. [24/6.] Lyon. Lab. der Chemie der École vétérinaire.) NEUBERG.

M. Krüger und **O. Reich**, *Zur Methodik der Bestimmung des Ammoniaks im Harn*. Das Resultat der Arbeit, deren experimentelle Einzelheiten im Original einzusehen sind, ist folgendes: Die WURSTERsche Methode, das NH_3 im Harn durch Dest. in vacuo zu bestimmen, ist durch die Beseitigung des Schäumens durch Zusatz von A. so vereinfacht, dafs sie allen klinischen Ansprüchen gerecht wird. Während MgO N-haltige Körper unter Entw. von NH_3 zersetzt, zerlegen Barythydrat und Kalkmilch nur Ammoniumsalze. Bei eiweifshaltigen Harnen müssen die Proteïnstoffe zuvor durch ESBACHs Reagens entfernt werden. In Zukunft ist auf das relative Verhältnis von Gesamtstickstoff zu NH_3-Stickstoff zu achten. Bei konstanter Nahrung ist dieses Verhältnis nach den Unterss. der Vff. konstant, so dafs vom Nahrungseiweifs vermutlich ein bestimmter Anteil als NH_3 ausgeschieden wird. (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 165—82. 31/7. [1/7.] Breslau. Mediz. Klinik.) NEUBERG.

August Fischer, *Beiträge zum Phosphornachweis*. Der erste Teil der Abhandlung beschäftigt sich mit dem Nachweis des Phosphors bei Ggw. von Substanzen, welche das Leuchten beeinträchtigen, der zweite mit der *terpentinphosphorigen* S. Das Wesentliche aus beiden Teilen ist folgendes: Wenn die Phosphormenge in forensischen Fällen nicht allzu gering war, läfst sich bei Anwendung der HILGER-

NATTERMANNschen Modifikation des MITSCHERLICHschen Verf. (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 241; C. **97**. II. 981) das Leuchten auch dann noch erhalten, wenn flüchtige Substanzen zugegen sind, welche unter anderen Versuchsbedingungen das Leuchten hindern. Sollte das Leuchten trotzdem nicht beobachtet werden, so ist das Destillat nach DUSSARD-BLONDLOT, gleichfalls, Modifikation HILGER-NATTERMANN, zu untersuchen; kann die Grünfärbung des Flammenkegels nicht beobachtet werden, so ist das Gas in $AgNO_3$- oder $CuSO_4$-Lsg. zu leiten, der erhaltene Nd. abzufiltrieren u. nochmals der Unters. zu unterwerfen. Das Filtrat aber ist zu oxydieren u. darin die Phosphorsäure zu bestimmen. Waren Substanzen nicht flüchtiger Natur zugegen, welche das Eintreten der MITSCHERLICHschen Rk. verhinderten, so mufste der Destillationsrückstand oder besser die ursprünglich zu untersuchende Substanz unter denselben Bedingungen wie oben nach DUSSARD-BLONDLOT untersucht werden.

Vf. hat dann einige Verss. über die terpentinphosphorige Säure angestellt, aus denen hervorgeht, dafs dieselbe kein Gemisch von Terpentinöl und Phosphor ist, sowie dafs die Angaben, welche BUSCH betreffs der Dest. gemacht hat (Diss. Dorpat 1892) nicht zu Recht bestehen. Die Lsg. der terpentinphosphorigen S. gibt ferner mit $CuSO_4$ kein Phosphorkupfer, während nach STRAUB selbst die kleinsten Mengen von P sich dadurch nachweisen lassen. Vf. schliefst sich betreffs dieser S. den Angaben STICHs an (Pharm. Ztg. **47**. 500. 567; C. **1902**. II. 467. 538). Da der Phosphorgehalt der S. nicht konstant ist, nimmt Vf. allerdings an, dafs dieselbe ein Gemenge darstellt, aber nicht von Phosphor mit verharztem Terpentinöl, sondern ein Gemenge von mehreren sich im Phosphorgehalt unterscheidenden, terpentinphosphorigen SS.

Vf. erörtert schliefslich den Wert des Gehirns, des Rückenmarks, des Fleisches und des Harns für den Phosphornachweis in Leichen und wendet sich dann zu der Frage, ob aus phosphorhaltigen organischen Verbb. sich eine Substanz abspalten kann, welche Phosphorrk. gibt, wie letzteres von STICH behauptet worden ist. Vf. konnte aber die Ergebnisse von STICH, dafs von faulenden Kartoffeln, sowie bei Einw. von H in statu nascendi auf frische Kartoffeln phosphorhaltige Gase abgespalten werden, nicht bestätigen; ebensowenig konnte er aus faulendem Gehirn eine Entw. derartiger Gase konstatieren. (PFLÜGERs Arch. **97**. 578—605. 24/7. Kasan. Inst. f. Pharmakolog. u. physiol. Chem. Rostock.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Fr. von Kügelgen, *Über die Reduktion durch Calciumcarbid.* Vf. wiederholt seine Angaben Z. f. Elektrochemie **9**. 411; C. **1903**. I. 1448, aus denen hervorgeht, dafs sich der Reduktionsprozefs nicht im Sinne der NEUMANNschen Gleichung (Chem.-Ztg. **26**. 176; C. **1902**. II. 717) vollzieht. Entgegen der Ansicht von NEUMANN glaubt Vf., dafs sich die Darst. von Messing durch Reduktion von Zinkchlorid und CuO auch vom ökonomischen Stundpunkt aus günstig ausführen lassen wird. Besonders gut wird sich abgerösteter Kupfernickelstein durch CaC_2 direkt auf Neusilber verarbeiten lassen. (Chem.-Ztg. **27**. 743—44. 25/7.) WOY.

Max Hagen, *Kaliindustrie.* Bericht über Fortschritte des Jahres 1902. (Chem.-Ztg. **27**. 747—49. 29/7.) WOY.

Wilhelm Strzoda, *Einiges über elektrolytische Metallproduktion auf nassem Wege, insbesondere über Zinkdarstellung.* Vf. bespricht die Schwierigkeit der elektrolytischen Metallgewinnung auf nassem Wege, unter besonderem Hinweis auf

sein Verf. DRP. 118291. Die Hauptschwierigkeit liegt in dem Fehlen eines geeigneten Anodenmaterials, weniger in der Technik der einzelnen Verff. Das nächste Ziel müfste daher die Schaffung brauchbarer Anoden sein, etwa durch Herst. besonders haltbarer Kohlenplatten oder Eisenlegierungen. (Chem.-Ztg. **27**. 741—43. 25/7.) Woy.

H. Timm, *Die Hauptgärung der Beerenweine.* Eine Zusammenstellung der bei der Hauptgärung von Beerenweinen in Betracht kommenden Grundsätze in der Form von praktischen Regeln. (Apoth.-Ztg. **18**. 491—92. 15/7. Hamburg-Barmbeck.) Düsterbehn.

J. Lewkowitsch und **J. J. R. Macleod**, *Die Hydrolyse der Fette im Glase mittels Steapsins.* In Fortsetzung früherer Verss. von Lewkowitsch (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 67; C. **1903**. I. 740; vgl. auch S. 225) haben Vff. mit dem Steapsin Fettspaltungsverss. angestellt u. zeigen, dafs dieses Enzym aufserhalb des Organismus Fette zu hydrolysieren vermag. Das Steapsin gewannen sie aus frischem Rinderpankreas, welches mit W. zerrieben und wovon ein Teil mit $HgCl_2$ versetzt, ein anderer mit Thymol zunächst 20 Stunden der Bruttemperatur ausgesetzt wurde. Nachher wurde filtriert und das Filtrat auf die Ggw. von Steapsin geprüft, indem es kräftig mit wenigen Tropfen filtrierten Butterfettes geschüttelt wurde; letzteres enthielt etwas durch $^1/_{10}$-n. Alkali rot gefärbte alkoh. Phenolphtaleïnlsg. Zur Kontrolle wurde eine zweite Probe dieser Mischung erhitzt, um das Enzym zu zerstören. Es zeigte sich aber, dafs beim Filtrieren Steapsin auf dem Filter zurückgehalten wurde. Deshalb benutzten Vff. zugleich Schweinepankreas für die Steapsingewinnung, das jedoch nur durch Muslin filtriert war. — Verss. mit Baumwollsaatöl und Schweineschmalz, bei denen das Fortschreiten der Hydrolyse durch Titration der frei gewordenen Fettsäuren kontrolliert wurde, zeigten, dafs die besten Fortschritte in der Fettspaltung zu verzeichnen waren, wenn dem Enzymfettgemisch weder Alkali, noch S. zugesetzt worden war. Die Hydrolyse des Schweinefettes ging langsamer von statten, als diejenige des Cottonöles. — Das Steapsin war nicht im stande, die umgekehrte Rk. hervorzurufen. Jedenfalls erwies sich dasselbe stets als ein kräftiger Fettspalter; vergleichende Verss. mit Lipase u. Steapsin in Ggw. von Galle, geringen Seifenmengen u. einer Anzahl von anderen Substanzen, welche physiologisch wichtig sind, sollen noch ausgeführt werden. (Proc. Royal Soc. London **72**. 31—34. 8/7. [28/5.*].) Proskauer.

O. Heller, *Die Glycerine des Handels, ihre Prüfung und Verwendung.* Vf. bespricht besonders eingehend die an die verschiedenen Handelsglycerine (Laugenglycerine, Dynamitglycerine, Destillationsglycerine, Saponifikationsglycerine) zu stellenden Anforderungen, ihre Unterschiede und ihre Verwendungsarten. (Seifenfabrikant **23**. 597—598. 24/6. 625—27. 1/7. 649—50. 8/7. 673—74. 15/7.) Roth.

Leonor Michaelis, *Beitrag zur Theorie des Färbeprozesses. Die Färbungseigenschaften der Zellulose.* Wenn man eine möglichst schwache alkoh. Lsg. von eosinsaurem Methylenblau auf Filtrierpapier tupft, so bildet sich ein blaues Zentrum, umgeben von einem roten Hof. Bekanntlich gibt auch z. B. das Ehrlichsche Triacid in verd. wss. Lsg. ein blaugrünes Zentrum und einen roten Hof. Die Erklärung, dafs das Methylgrün rascher als das saure Fuchsin in das Papier diffundiert, läfst sich für die Erscheinungen bei dem entsprechenden Vers. mit reinem eosinsauren Methylenblau nicht anwenden. Letzteres ist ein einheitlicher Körper. Die nähere Unters. der Erscheinung ergab, dafs das Papier aus dem Methylenblau-Eosin bei der Tupfprobe zunächst die Methylenblaubase an sich reifst u. dann die Eosinsäure, welche auf Papier sonderbarerweise rot gefärbt erscheint.

Dies war der Ausgangspunkt für eine Reihe von Unterss. über das Verh. der

Zellulose in Form von Filtrierpapier oder Blöckchen aus reinster Zellulose gegen Farbsäuren und Farbbasen. Eosinsäure löst sich in Bzl., Toluol, Xylol, Chlf. mit hellgelber Farbe; die Lsg. auf Filtrierpapier getupft erzeugt augenblicklich einen intensiv roten Fleck. In Methyl-, Äthylalkohol oder Aceton gel. Eosinsäure (rote Lsg. mit gelber Fluoreszenz) färbt Filtrierpapier ebenso, aber ohne Fluoreszenz. Kongorot, mit etwas Essigsäure verd., wird in wss., stark verd. Lsg. blau; diese blaue Lsg. färbt Filtrierpapier rot. Die rotbraune Lsg. der Nilblaubase in Bzl., Toluol, Xylol, Ä., Chlf. bringt auf Filtrierpapier einen intensiv blauen Fleck hervor. Der A. verhält sich Eosinsäure gegenüber wie Zellulose oder Eiweifs. Die Zellulose ist, entsprechend der WITTschen Theorie von der starren Lsg., dem Farbstoff gegenüber nur ein Lösungsmittel. Man hat es in diesen Fällen bei der Färbung nicht immer mit einer Salzlsg. zu tun. Der gröfste Teil der histologischen Färbemethoden beruht ebenfalls nicht auf einer solchen Salzbildung. (PFLÜGERs Arch. **97**. 634—40. 24/7. Med. Klin. Kgl. Charité Berlin.) PROSKAUER.

A. L. Lumière und **A. Seyewetz**, *Über die Anwendung des Acetons als Ersatzmittel der Alkalien in den photographischen Entwicklern. Antwort an Herrn Dr. Eichengrün.* Den Ausführungen EICHENGRÜNs (Z. f. angew. Ch. **15**. 1114; C. **1902**. II. 1484) gegenüber, die nicht experimentell begründet und mehr kommerzieller, als wissenschaftlicher Natur seien, halten die Vff. ihre Theorie betreffend die B. von Acetondisulfit und Hydrochinonnatrium in den Acetonentwicklern aufrecht. Zwei Gründe sind es, die für ihre Richtigkeit sprechen: erstens die Tatsache, dafs einem Gemisch von W., Hydrochinon, wasserfreiem Na-Sulfit und Aceton durch Ä. nur ein Teil des in ihm vorhandenen Hydrochinons entzogen wird, und zweitens der Umstand, dafs es unmöglich ist, mit Acetondisulfit, Aceton und Hydrochinon allein — ohne Zusatz von Na-Sulfit — eine photographische Platte zu entwickeln. (Mon. scient. [4] **17**. 257—59. April.) HENLE.

A. Eichengrün, *Über die Anwendung des Acetons als Ersatzmittel der Alkalien in den photographischen Entwicklern. Antwort an die Herren Lumière und Seyewetz.* Den Ausführungen von LUMIÈRE und SEYEWETZ (vergl. vorstehendes Referat) gegenüber ist festzustellen, dafs die von ihnen behauptete Gegenwart von Acetonsulfit und Hydrochinonnatrium in den Acetonentwicklern nicht nur niemals experimentell festgestellt wurde, sondern dafs die Abwesenheit von Hydrochinonnatrium auch direkt auf photographischem Wege bewiesen werden kann. Schüttelt man nämlich einen aus 100 ccm Wasser, 2 g Hydrochinon, 10 g wasserfreiem Na-Sulfit und 10 ccm Aceton zusammengesetzten Entwickler dreimal mit je 100 ccm Äther aus, wodurch ihm 1,57 g Hydrochinon entzogen werden, und versucht, mit der zurückbleibenden, nur noch 0,43 g Hydrochinon enthaltenden Entwicklerlsg. eine photographische Platte zu entwickeln, so findet man, dafs sie nur Spuren eines kaum erkennbaren Bildes erzeugt; ein aus 100 ccm W., 0,43 g Hydrochinon, 10 g wasserfreiem Na-Sulfit und 0,0156 g NaOH bereiteter Entwickler dagegen ruft innerhalb von 3 Minuten ein deutliches Bild hervor. Die Angriffe von LUMIÈRE und SEYEWETZ sind hiernach als unberechtigt zurückzuweisen, und ihre Theorie ist als unhaltbar zu verwerfen. (Mon. scient. [4] **17**. 475—77. Juli.) HENLE.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12i. Nr. 143347 vom 15/4. 1902. [6/8. 1903].

Richard Threlfell, Birmingham, und **George Eduard Wilson**, Park-Hall b. Kidderminster (Engl.), *Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Alkalichloraten und -perchloraten.* Bei der Elektrolyse von Chloridlsgg. zum Zwecke der Darst. von Alkalichloraten und -perchloraten, ganz gleichgültig ob die Lsgg. Chromverbb. enthalten oder nicht, wird zwecks Beschleunigung der Chloratbildung der Elektrolyt einer ungleichen Einw. des Stromes an der Anode und der Kathode — und zwar an der Anode einer gröfseren elektrochemischen Wirkung als an der Kathode — ausgesetzt. Dies wird dadurch erreicht, dafs ein Teil des in die Lsg. eintretenden Stromes zu einer Hilfskathode abgelenkt wird, welche sich in einer besonderen, von der ersten durch eine poröse Wand getrennten Zelle befindet. Infolge dieser Arbeitsweise befindet sich in der Lsg. stets eine gewisse Menge unterchloriger S., welche zur schnellen B. von Chlorat beiträgt. Bekanntlich ist die freie unterchlorige S. weniger beständig als ihre Salze und verwandelt sich schnell in Chlorsäure, die sich ihrerseits mit dem alkal. Hypochlorit zu Chlorat umsetzt, wobei von neuem unterchlorige S. frei wird, so dafs der Kreislauf der Rkk. wiederum eintritt.

Kl. 12e. Nr. 142939 vom 26/7. 1901. [14/8. 1903].

Leo Marckwald, Charlottenburg, *Verfahren zur Einführung einer bestimmten Zahl von Halogenatomen in flüssige, organische Substanzen.* Um bei der Halogenisierung die Entstehung von höher halogenisierten Nebenprodd. zu vermeiden, wird während der Halogenisierung frisches Ausgangsmaterial zugeführt u. das in geringer Menge gebildete Halogenisierungsprod. gemeinsam mit dem nicht halogenisierten Ausgangsmaterial der weiteren Einw. des Halogens entzogen. Hierdurch wird erreicht, dafs die zu halogenisierende Substanz sich in unveränderlichem, sehr grofsem Überschufs dem Halogen gegenüber befindet. Aus dem abgezogenen Gemisch wird das Ausgangsmaterial, welches im allgemeinen niedriger siedet wie das Reaktionsprod., abdestilliert u. wieder zur Halogenisierung benutzt. Wird der Destillationsapparat direkt mit dem Halogenisierungsgefäfs verbunden und das abdestillierte Ausgangsmaterial erst nach dem Durchgang durch das Halogenisierungsgefäfs im Rückflufskühler kondensiert, so erfolgt die Halogenisierung bei der Siedetemperatur des Ausgangsmaterials, z. B. bei der Überführung von Toluol in *Benzylchlorid*, von Benzylchlorid in *Bensalchlorid*, Essigsäure in *Monochloressigsäure*, Malonsäure in *Chlor-* u. *Brommalonsäure*. Es kann aber auch ein absteigender Kühler zwischen Destillationsgefäfs u. Halogenisierungsgefäfs eingeschaltet werden, so dafs letzterem das Ausgangsmaterial in k., fl. Zustande zugeführt wird; z. B. bei der Darst. von *Chlorbensol* aus Benzol.

Kl. 12q. Nr. 143450 vom 23/11. 1902. [11/8. 1903].

Paul Seidler, Grunewald b. Berlin, *Verf. zur Diazotierung schwierig diazotierbarer Amidokörper.* Schwierig diazotierbare Körper zu diazotieren, was u. a. auch durch Anwendung von erheblich gröfseren, als den theoretisch erforderlichen Mengen an salpetriger S., bezw. an Nitrit nicht erreicht werden kann, da der Mehraufwand an letzterem gar nicht zur Wirkung gelangen kann u. infolge der geringen Löslichkeit der salpetrigen S. in W. lediglich eine Entw., bezw. ein Entweichen der letzteren zur Folge hat, gelingt nun, wenn man die Diazotierung in einer Fl. vor sich gehen läfst,

deren Lösungsvermögen für salpetrige S. künstlich erhöht worden ist. Es entsteht dann eine konzentriertere Lsg. von salpetriger S., als bisher beim Diazotieren zur Anwendung kommen konnte, die energischer auf Amidokörper einwirken u. auch solche Amine in Diazoverbb. überzuführen vermag, die zu diazotieren bisher technisch nicht möglich war. Die künstliche Erhöhung der Wasserlöslichkeit der salpetrigen S. erreicht man nun dadurch, dafs man den Diazotierungsprozefs sich im geschlossenen Gefäfse unter erhöhtem Druck vollziehen läfst. Bei gleichzeitiger Anwendung auch gröfserer Mengen Nitrit, als die Theorie verlangt, findet dann keine Entw. von salpetriger S. statt, letztere bleibt vielmehr zufolge des auf der Fl. lastenden Druckes und entsprechend der Höhe desselben, gelöst. Das Unterdrucksetzen der den Amidokörper enthaltenden Fl., welches theoretisch in verschiedener Weise ausgeführt werden kann, läfst sich jedoch praktisch am zweckmäfsigsten dadurch erreichen, dafs man in das geschlossene Gefäfs, in dem diese Fl. nebst der entsprechenden Menge freier S. sich befindet, Luft oder ein anderes indifferentes Gas so lange einpreſst, bis der beabsichtigte Druck hergestellt ist, und dann erst die Nitritlsg. einführt.

Kl. 12q. Nr. 143902 vom 19/12. 1902. [4/18. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 142 507 vom 11/12. 1900, vgl. S. 81.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure.* Im Verf. des Hauptpatents läfst sich das Glykokoll durch die äquivalente Menge seiner Oxalylverb., des *Oxalylglykokolls* ersetzen; man erhitzt demnach Gemenge von 2 Mol. *o-Chlorbenzoesäure* u. 1 Mol. Oxalylglykokoll, beide in Form ihrer Alkalisale, in wss. Lsg. in Ggw. kohlensaurer Alkalien und bei Anwesenheit von Kupfer oder von Kupfersalzen längere Zeit am Rückfluſskühler zum Sieden, wobei sich Kristalle des neutralen Alkalisalzes der Phenylglycincarbonsäure abscheiden. Aus der mit h. W. verd., klaren Lsg. scheidet sich letztere beim Eingiefsen in verd. Mineralsäure ab. Überraschend ist, dafs sich bei der Rk. nicht die *Oxalyldiphenyldi-o-carbonsäure* bildet.

Kl. 22a. Nr. 143892 vom 10/2. 1900. [14/8. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffs für Wolle aus Nitro-o-amidophenolsulfosäure.* Aus der Diazoverb. der *6-Nitro-2-amido-1-phenol-4-sulfosäure* einerseits u. β-Naphtol andererseits erhält man einen Monoazokörper, welcher Wolle direkt tiefviolett anfärbt, was durch Chromieren in eine schwarze Färbung übergeführt werden kann. Die Farbkraft ist eine bedeutende, W.-, S.-, Alkali-, Licht-, Reib- und Schwefelechtheit ist eine vorzügliche, die Walk- und Dekaturechtheit ist vollkommen, und das Egalisierungsvermögen ein ausgezeichnetes, indem selbst minderwertiges, loses Wollmaterial vollkommen gleichmäfsig angefärbt wird.

Kl. 40a. Nr. 144003 vom 27/9. 1901. [13/8. 1903].

Frederick William Martino, Sheffield, *Verfahren zum Ausfällen der Metalle, insbesondere der Edelmetalle, aus ihren Lösungen mittels Schwefelwasserstoff.* Das Wesentliche des neuen Verf. ist, dafs der *Schwefelwasserstoff* in der zu fällenden Metallsalzlsg. erst erzeugt wird, und zwar durch Eintragen von *Bariumsulfocarbid*, welches, mit W. in Berührung gebracht, Schwefelwasserstoff entwickelt und durch Schmelzen von zwei Gewichtsteilen Bariumsulfat mit einem Gewichtsteil Kohle im elektrischen Ofen dargestellt wird. Goldcyanidlsg. wird vor dem Zusatz des Sulfocarbids mit Salzsäure angesäuert; Bromid- u. Chloridlsgg. desselben, sowie Silbercyanid- und -nitratlsgg. brauchen nicht angesäuert zu werden.

Schluſs der Redaktion: den 10. August 1903.

Carles, P. 595.
Carquet 597.
Cartmel, W. B. 575.
Charon, E. 569.
Charpy, G. 547.
Chaudier, J. 541.
Claude, G. 601.
Coste, J. H. 587.
Cosyns, G. 564.
Cousin, H. 552.
Decker, H. 564.
Demoussy, E. 601.
Denaro, A. 571.
Dieterici, C. 557.
Dugoujon, E. 569.
Dupouy, R. 603.
Duyk 546.
Effront, J. 593.
Egoroff, J. 554. 555.
Eichengrün, A. 608.
Engler, C. 547.
Erlenmeyerjr., E. 575.
Erler, A. 568. 569.
Faivre, P. 571.
Falta, W. 588.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 610.
Fedoroff, E. 599.
Fels, G. 549.
Fischer, A. 605.
Fischer, E. 580.
Fischler, M. 581.
Fleig, C. 589.
Fonzes-Diacon 597.
Forch, C. 575.
Freudenreich, E. 594.
Gadomska, S. 564.
Garrod, A. E. 602.
Genvresse, P. 571.
Gin, G. 549.
Ginsberg 547.
Goff, J. Le 590.
Goldschmidt, F. 542.
Goslings, N. 548.
Grassi, U. 541.
Green, A. B. 586.
Grossmann, H. 544.
Gruess, J. 583.
Haack, R. 600.
Haensel, H. 574.
Hagen, M. 606.
Hahn, O. 540.
Hanriot 548.
Hédon, E. 589.
Heinze, P. 584.
Heller, O. 595. 607.
Hérissey, H. 583.
Hervieux, Ch. 605.
Hildebrandt, H. 592.
Hillig, F. J. 543.
Hjelte Claussen, N. 593.
Hudson, C. S. 557.
Huiskamp, W. 586.
Jaworski, W. 555. 556.
Jordis, E. 546.
Kabrhel, G. 601.
Kauffmann, H. 567.
Keutner, J. 594.
Knoevenagel, E. 567.
Kossel, A. 581.
Kovář, F. 599.
Krüger, M. 605.
Kügelgen, F. v. 606.
Kühl, H. 589.
Kutscher, F. 591.
Langstein, L. 588. 591.
Lemoult, P. 551.
Levene, P. A. 581.
Levites, S. 588.
Lewkowitsch, J. 607.
Lindet, L. 582.
Loebisch, W. F. 581.
Loew, O. 584.
Lohmann 591.
Lohnstein, Th. 592.
Lumière, A. L. 608.
Macleod, J. J. R. 607.
Maignon, F. 592.
Maquenne, L. 557.
Marckwald, L. 609.
Maria, G. de 566.
Marie, C. 553.
Martino, F. W. 610.
Meyerhoffer, W. 598.
Michaelis, L. 607.
Miele, A. 543.
Mosse, M. 590.
Nakamura, M. 585.
Neufeld, C. A. 596.
Nissenson, H. 601.
Palmer, Ch. M. 599.
Pannain, E. 578.
Patterson, J. 541.
Pavy, F. W. 590.
Pawlewski, B. 569.
Peachy, St. J. 552.
Perkin jun., W. H. 571.
Pfeiffer, P. 545.
Plenge, H. 592.
Poliakoff, S. 590.
Ponzio, G. 551.
Pope, W. J. 552.
Porcher, Ch. 605.
Possanner v. Ehrenthal, B. 551.
Rapp, R. 594.
Recoura, A. 548.
Reich, O. 605.
Reinecke, E. 568.
Renz, C. 578.
Ribaut, H. 591.
Ricôme, H. 584.
Ridenour, W. E. 583.
Riess, G. 576.
Rimbach, E. 570.
Rodella, A. 593.
Röver, E. 563.
Rossi, O. 587.
Roth, W. A. 541.
Rühle, H. 596.
Ruff, O. 543.
Rullmann, W. 596.
Rumpf, K. 562.
Sazerac, R. 593.
Scarlata, G. 571.
Schittenhelm, A. 581. 589.
Schmatolla, O. 598.
Schmidlin, J. 574.
Schmidt, O. 557.
Schneider, Ph. 570.
Schröter, F. 581.
Schwarz, R. 563.
Schweitzer, G. 596.
Seidler, P. 609.
Seyewetz, A. 546. 608.
Shelbourn, E. T. 587.
Siau, R. L. 590.
Siedler, Ph. 601.
Siegfried, M. 579. 597.
Šimáček, E. 589.
Simnitzki, S. 586.
Skraup, Zd. H. 578.
Stechele, F. 559.
Steudel, H. 591.
Stevens, A. B. 598.
Strzoda, W. 606.
Suzuki, S. 585.
Tafel, J. 542.
Tarbouriech, J. 552.
Threlfell, R. 609.
Timm, H. 607.
Tommasi, D. 541.
Trawitz, P. 546.
Ulpiani, C. 578.
Valeur, A. 566.
Van't Hoff, J. H. 598.
Vaubel, W. 564.
Veley, V. H. 539.
Villiers, A. 544.
Völtz, W. 603.
Waegner, A. 597.
Waentig, P. 543.
Wahl, A. 553.
Wefers-Bettink, H. 597.
Weigert, F. 581.
Werner, A. 548.
Wiese, Th. 600.
Willem, V. 543.
Wilson, G. E. 609.
Winkler, L. W. 601.
Winterfeld, G. 543.
Wuyts, H. 564.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 17. August 1908.

6b. G. 15782. **Maischen**, Verfahren zur Gewinnung von für die Spiritusfabrikation verwendbaren — aus Pflanzen und pflanzlichen Abfallstoffen. Wilhelm Robert Gentzen, Dom. Gühlichen, Kr. Lüben und Dr. Leonhard Roth, Kanth in Schl. 25/5. 1901.

12q. R. 17384. **Amidokarbonsäureester**, Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aromatischer — mit Phenolsulfosäuren. Dr. Eduard Ritsert, Frankfurt a. M. 8/6. 1902.

22b. F. 16787. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von roten basischen — der Triphenylmethanreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6/10. 1902.

22d. A. 9884. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen —; Zus. z. Anm. A. 9885. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 2/4. 1903.

30h. L. 18365. **Salbengrundlagen**, Verfahren zur Herstellung stark wasseraufnahmefähiger —. Dr. Isaac Lifschütz, Berlin. 30/1. 1902.

42l. K. 24229. **Eiweissgehalt**, Verfahren zur raschen Ermittelung des — von Flüssigkeiten, insbesondere des Urins. Dr. Adolf Kwilecki, Breslau. 18/11. 1902.

57b. P. 12302. **Halogensilbergelatine**, Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlicher —. Elektro- und Photochemische Industrie G. m. b. H., Berlin. 20/2. 1901.

85c. B. 32848. **Abwässer**, Verfahren zur Reinigung von mit Metall, vorzugsweise Zinkstaub, in alkalischer Lösung vorbehandelter, städtischer und gewerblicher — und anderer eiweishaltiger Flüssigkeiten. Alexander Bayer, Brünn. 28/10. 1902.

20. August 1908.

12q. B. 33990. **1, 8-Chlornaphtylamin**, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Sulfosäuren.

Klasse:

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 24/3. 1903.

12q. F. 16958. 1,5- und 1,8-Nitroamidoanthrachinon, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20/11. 1903.

12q. F. 17016. p-Amido-p-1-oxydiphenylamin, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5/12. 1902.

Klasse:

22b. F. 16856. Farbstoffe, Verfahren zur Darstellung von blauen halogenhaltigen — der Anthracenreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 24/10. 1902.

22h. T. 8459. Öle, Verfahren zur Behandlung von — für die Lack- und Firnisbereitung. Wilhelm Traine, Wiesbaden. 1/10. 1902.

80b. P. 12049. Kalksandsteine. Verfahren zum Härten von — mittels Wasserdampfes und Alkalien. Paul Jos. Prior, Cöln a. Rh. 10/7. 1900

Chemiker,

Dr. phil., evangel., auf techn. Hochschule u. Universität ausgebildet, 6 Jahre Assistent an chemischem, sowie physiologisch-chemischem und pharmakologischem Institut, mit Fabrikpraxis; vertraut mit synthetischen und analytischen, physiologisch-chemischen und einfacheren pharmakologischen Arbeiten, sucht Stellung. Offerten sub **J. M. 8328** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Max Stuhl,
Berlin N., Friedrichstr. 130.
Glastechnische Werkstätten
zur Anfertigung
feinster Glasinstrumente und Apparate für alle Zweige der Wissenschaft und Technik.
Specialität: **Doppelwandige Gefässe für flüssige Luft.**

Dr. Sauer und Dr. Göckel,
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Messinstrumente** für **Maass-** und **Gasanalyse, specifische Gewichtsbestimmung** etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preisliste u. Angaben.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

J. Plateau,

Statique expérimentale et théorique des Liquides

soumis aux seules forces moléculaires.

2 volumes.

(450 et 494 pgs.), gr. in -8, avec figures. 1873.

Ermässigter Preis 8 M. (statt 15 frcs.).

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1200 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig

Nr. 10. S. 611—644.

Chemisches Central-Blatt.

1903. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26 b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Bertrand (G.), Druckregler für fraktionierte Destillationen unter vermindertem Druck 611. — Separator für fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck 611.

Soltsien (P.), Neue Gasbrenner 612.

Braconnier und Chatelain (G.), Neuer Kühler 612.

Anorganische Chemie.

de Schulten (A.), Eigentümliche Eigenschaft einiger Salzhydrate 612. — Kristallisationsverfahren für schwer lösliche Körper 612.

Baly (E. C. C.), Spektra von Neon, Krypton und Xenon 612.

Granger (A.), Kupferarsenide 613.

Recoura (A.), Ferrischwefelsäure und der Ferrischwefelsäureäthylester 613.

Crookes (W.) und Dewar (J.), Wirkung tiefer Temperaturen auf die Emanation des Radiums 613.

Fanto (R.), Silberjodidnitrat und Silberjodid 613.

Gröger (M.), Kupferchromat 614.

de Schulten (A.), Darst. kristallinischer Wismutsalze 615.

Organische Chemie.

Carrara (G.) und Coppadoro (A.), Verhalten und F. einiger organischer Substanzen bei sehr niedriger Temperatur 615.

Ipatjew (W.), Zers. des Äthylalkohols in Ggw. verschiedener Katalysatoren 616.

Meunier (J.), Verb. des Mannits mit dem Paraldehyd 616.

Hladík (J.), Darst. des Crotonaldazins und dessen Umlagerung in das 5-Methylpyrazolin 617.

Fischer (E.) u. Andreae (E.), Chitonsäure und Chitarsäure 617.

Fischer (E.) u. Bergell (P.), Derivv. einiger Dipeptide und ihr Verhalten gegen Pankreasfermente 618.

Chrétien (P.), Das Berliner- und Turnbulls Blau 620.

Loebl (E.), Einw. von salpetriger S. auf das 1,8-Oktomethylendiamin 620.

Taboury, Einw. von Schwefel und Selen auf Phenyl- u. α-Naphtylmagnesiumbromid 620.

Fischer (E.) und Slimmer (M.), Versa. über asymmetrische Synthese 621.

Thibault (P.), Verbb. des Wismuts mit Tannin 621.

Wegscheider (R.) und Hecht (J.), Phenylbernsteinsäure und ihre Veresterung 622.
Malmgren (S. M.), Synthesen in der Kampfergruppe mittels Magnesiumpulvers 623.
Brandel (I. W.), Öl von Monarda didyma 627.
Beck (J. J.), Öl der Corolla von Monarda fistulosa 627.
Brandel (I. W.), Öl der Blätter von Monarda fistulosa 627.
Lühn (F.), Malabar-Kino 628.
Frank (F.) und Marckwald (E.), Jahresbericht über wissenschaftliche Arbeiten aus dem Kautschuk- und Guttaperchagebiet 628.
Maillard (L.), Konstitution der Indigofarbstoffe 628.
Freundler (P.), Benzol-o-azobenzylalkohol und über seine Umwandlung in Phenylindazol 628.
Bouchetal de la Roche, Piperidinphenylurethane 629.

Physiologische Chemie.

Klimont (J.), Zus. von Oleum stillingiae 629.
Müller (R.), Vermeintliche Oxalatkristalle im Safran 629.
Brizi (U.), Veränderungen angebauter Pflanzen durch die hauptsächlichsten Rauchgase von Fabriken 630.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Pick (P.), Margarinebutter- und Schmelzmargarine-Parfüms 631.
Rimini (E.), Konserven von Fischrogen 631.
Hartwich (C.) und Simon (N.), Rauchopium und die beim Opiumrauchen wirksamen Stoffe 631.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 632.
Borri (L.), Best. des Grades der Reinheit des käuflichen Jodoforms 632.
Schaer (E.), Verwendung des Chloralhydrats bei Drogen- und Nahrungsmittelprüfungen, toxikologisch-chemischen Unterss. und technischen Expertisen 633.
Friedrich (K.), Silber im Cyankalium des Handels 633.
Sperling (F.), Quantitative Best. des Chinins im Chinin. ferr. citr. und Chinin. tannicum 633.

Analytische Chemie.

Müller (A.), Best. der Salpetersäure in W. 633.
Marquis (R.), App. zur Stickstoffbest. 634.
Dennstedt (M.) und Hassler (F.), Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel bei der Elementaranalyse 634.
Noll (H.), Einfluß des destillierten Wassers auf die Best. der Oxydierbarkeit in Trink- und Abwässern mittels Permanganatlsg. 635.
Sörensen (S. P. L.), Anwendung des normalen Natriumoxalats in der Maßanalyse 636.
Skrabal (A.), Kritische Studien zur Methode der titrimetrischen Eisenbest. mittels Permanganats 636.
Petersen (J.), Quantitative Best. des Schwefels durch Wasserstoffsuperoxyd 637.
Gautier (A.), Neue Methode zum Nachw. und zur Best. der geringsten Spuren von Arsen 638.
d'Anselme (A.), Volumetrische Best. des gleichzeitig in den Kochsalzlagg. enthaltenen Kalks und der Magnesia 639.
Raab (H.) und Wessely (L.), Best. des Mangans als Schwefelmangan 639.
Nicolardot (P.), Best. des Vanadins in den Legierungen 639.
Causse (H.), Nachw. der Prodd. der Verunreinigung des Wassers durch das schwefligsäurehaltige Methylviolett und die p-Diazobenzolsulfosäure 639.
Wegner (M.), Gasometrische Best. der Ameisensäure und ihrer Salze 639.
Van Haarst (J.), Milchunters. 640.
Siegfeld (M.), Nachw. einer Erhitzung der Milch 640.
Oppenheim (M.), Nachw. des Quecksilbers im Harn 641.

Technische Chemie.

Mühlhaeuser (O.), Beziehungen zwischen Zus. und Raumgewicht der Chamottesande 641. — Einfluß der Korngröße auf die Struktur der Massen und Steine 641.
Gin (G.), Herst. von Kupfersulfat 642.
Cari-Mantrand, Verwendung eines neuen Denaturierungsmittels für Handelsalkohole 642.
Waegner (A.) und Müller (A.), Verwendung der seltenen Erdmetalle in der Färberei 642.
Lange (H.), Welche leitenden Gesichtspunkte sind bei der Prüfung von Farbstoffen auf ihre Echtheit als maßgebend anzusehen? 643.
Bullier (L. M.) und Maquenne (L.), Ursprung der Verunreinigungen des Acetylens und neue Mittel ihrer Entfernung 643.

Patente.

Jacobi (C.), Darst. des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteiles des Blutegels 643*.

Bibliographie 643.

Namenregister.

Andreae, E. 617.
d'Anselme, A. 639.
Baly, E. C. C. 612.
Beck, J. J. 627.
Bergell, P. 618.
Bertrand, G. 611.
Borri, L. 632.
Bouchetal de la Roche 629.
Braconnier 612.
Brandel, I. W. 627.
Brizi, U. 630.
Bullier, L. M. 643.
Cari-Mantrand 642.
Carrara, G. 615.
Causse, H. 639.
Chatelain, G. 612.
Chrétien, P. 620.
Coppadoro, A. 615.
Crookes, W. 613.

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. Nr. 10. 2. September.

Apparate.

Gabriel Bertrand, *Druckregler für fraktionierte Destillationen unter vermindertem Druck.* Die vertikale Röhre des Druckreglers (Fig. 14) steht mit ihrem unteren Ende mit einem kleinen beweglichen Hg-Behälter R, mit ihrem oberen Ende B mit dem Destillationsgefäfs in Verbindung. In etwa 75 cm Höhe zweigt ein gleichweites Rohr EA ab, welches an die Pumpe angeschlossen ist. Wird der App. in Tätigkeit gesetzt, so steigt zunächst das Hg in der vertikalen Röhre in die Höhe. Sobald es bei E die seitliche Röhre erreicht hat, hört die Verbindung der Pumpe mit dem Destillationsgefäfs auf, und der Druck in letzterem bleibt konstant. Der Druck, der auf dem abgekürzten Barometer abgelesen wird, kann durch Heben u. Senken des kleinen Hg-Behälters leicht reguliert werden; er schwankt während der ganzen Destillation kaum um 1 mm und kann jederzeit sofort wieder eingestellt werden. Der Hahn D ermöglicht den Eintritt der Luft in den Apparat. Die kleine Glocke in der Erweiterung oberhalb E verhindert das Eindringen des Hg in die Pumpe. (Bull. Soc. Chim. Paris[3]**29**. 776—78. 20/7.)

DÜSTERBEHN.

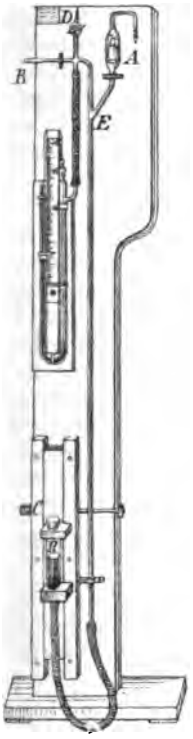


Fig. 14.

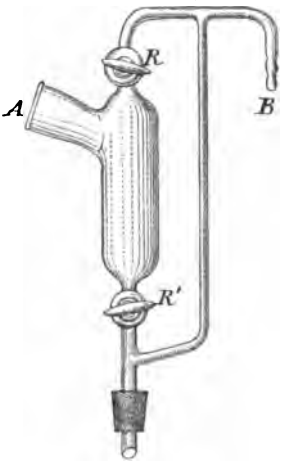


Fig. 15.

Gabriel Bertrand, *Separator für fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck.* Der Separator (Fig. 15) steht bei A mit dem unteren Ende des Kühlers in Verbindung u. faſst 35—40 ccm. Beim Gebrauch wird er bei geöffneten Hähnen R und R' mit dem Sammelgefäfs unterhalb R' und bei B mit der Pumpe verbunden. Das Destillat fliefst durch R' in den Kolben ab. Soll dieser gewechselt werden, so schliefst man R u. R', läfst durch B Luft in den Kolben eintreten, wechselt denselben, evakuiert den neuen Kolben und stellt die beiden Verbb. R u. R' wieder her. Sollte aus irgend einem Grunde das Wechseln des Kolbens längere Zeit beanspruchen, so müfste an

dem Verbindungsrohr zwischen Kolben und Pumpe ein weiterer Hahn angebracht werden, der nach dem Entfernen des Kolbens geschlossen werden müßte, worauf Hahn *R* geöffnet und die Verb. zwischen dem Separator und der Pumpe wieder hergestellt werden könnte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 778—79. 20/7.) DÜSTERB.

P. Soltsien, *Neue Gasbrenner.* Die Brenner, für die Vf. die Bezeichnung *„Trichterbrenner"* vorschlägt, haben die Form eines Trichters ohne Hals u. können gleich gut aus Metall, Porzellan, Ton, Speckstein etc. hergestellt werden. Die Gaszuführungsöffnung befindet sich am unteren weiten Teil des Trichters. Die Gaszufuhr wird durch ein mittels eines Korkes eingesetztes, nach oben gebogenes Glasröhrchen bewirkt. Dadurch, daß die Gasausströmspitze nicht bis unter die Mitte der Brenneröffnung reicht, wird ein Verstopfen der Spitze durch herabfallende Teilchen verhütet. Die Luftzufuhr erfolgt von unten her, am einfachsten dadurch, daß man den Brenner auf einen Teller mit Riefen (Bieruntersetzer) stellt, bei den kleinen, 7 cm hohen, aus Eisenblech gefertigten u. mit Boden versehenen Brennern von der Seite her. (Pharm. Ztg. **48**. 561. 15/7. Görlitz.) DÜSTERBEHN.

Braconnier und **G. Chatelain**, *Ein neuer Kühler.* Der fragliche Kühler ist ein Kugelkühler mit doppelter Wasserzirkulation, einer äußeren u. einer inneren, die von einer Stelle aus gespeist wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 779—80. 20/7. Lab. d. Fabrik von DION-BOUTON.) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

A. de Schulten, *Über eine eigentümliche Eigenschaft einiger Salzhydrate.* Der *Gaylussit*, $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$, verliert sein Hydratw. vollständig bei 100°, der *Pirssonit*, $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$, erst bei 130°. Das *Trimagnesiumphosphat*, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, verliert bei 100° rasch 18 Mol. und weiterhin sehr langsam noch mehr W., während der künstliche *Bobierrit*, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, bei 100° völlig beständig ist. Das gleiche ist der Fall beim *Trimagnesiumarseniat*, $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 22H_2O$, und *Hoernesit*, $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$; ersteres verliert bei 100° rasch 17 Mol. und weiterhin sehr langsam noch mehr W., während letzterer bei dieser Temperatur beständig ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 724—26. 20/7.) DÜSTERBEHN.

A. de Schulten, *Über ein Kristallisationsverfahren für schwer lösliche Körper.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 726—28. 20/7. — C. **1903**. II. 234.) DÜSTERBEHN.

E. C. C. Baly, *Spektra von Neon, Krypton und Xenon.* Geeignete Röhren wurden sorgfältig evakuiert, mit dem betreffenden Gas gefüllt, abermals evakuiert etc., bis die letzten Spuren des von den Elektroden nur schwer abgegebenen H beseitigt waren. Bei Abwesenheit zweiatomiger Gase erfolgt eine rasche Verflüchtigung der Al-Elektroden. Die mit Hilfe eines ROWLAND-Gitters beobachteten Spektra sind aus hellen Linien zusammengesetzt und völlig charakteristisch. Während Neon nur ein Spektrum besitzt, haben Xenon u. Krypton deren zwei; das kompliziertere tritt auf, wenn in den Stromkreis eine Leydener Flasche mit Funkenstrecke eingeschaltet wird. Ungefähr 40 schwache Linien dieses zweiten Spektrums sind dem Kr und X gemeinsam, woraus mit Wahrscheinlichkeit auf die Ggw. eines fremden Elements mit höherem Atomgewicht geschlossen werden kann. Für die verschiedenen Spektra werden die Wellenlängen der einzelnen Linien und ihre Intensität mitgeteilt. (Proc. Royal Soc. London **72**. 84—87. 31/7. [12/6.].) MITTASCH.

Albert Granger, *Über die Kupferarsenide.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 728—31. 20/7. — C. **1903**. II. 182.) DÜSTERBEHN.

A. Recoura, *Über die Ferrischwefelsäure und den Ferrischwefelsäureäthylester.* Die Ferrischwefelsäure, $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ (S. 548), ist eine zweibasische S., denn sie bildet einen neutralen Äthylester, eine gelbe, zerreibliche M. von der Zus. $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot SO_4(C_2H_5)_2 + 4H_2O$. Zur Darst. des letzteren löst man 20 g Ferrischwefelsäure in 200 g 96%ig. sd. A., läßt die braune Lsg. einige Monate in verschlossener Flasche stehen u. dampft sie dann in einem absolut trocknen Vakuum ein. In W. zerfällt der Ester in Ferrisulfat, Äthylschwefelsäure und A., durch Erhitzen auf dem Wasserbade wird er verseift, ebenso beim Liegen an der Luft, wenn diese nicht völlig trocken ist, während sehr feuchte Luft die erwähnte Zers. durch W. hervorruft. — Die freie Ferrischwefelsäure verliert zwischen 80 u. 100° $6H_2O$, bei 135° gleichzeitig die übrigen H_2O mit dem H_2SO_4-Molekül. Die beiden letzten H_2O-Moleküle sind daher Konstitutionsw., und die Formel der Ferrischwefelsäure ist $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O + 4H_2O$ zu schreiben. Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daß die Ferrischwefelsäure beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 250° in wasserfreies Ferrisulfat übergeht. — Erhitzt man Ferrisulfat mit konz. HCl, so entsteht ebenfalls Ferrischwefelsäure, indem ein Teil des Ferrisulfats in $FeCl_3$ und H_2SO_4 zers. wird, und letztere sich mit dem unzers. gebliebenen Ferrisulfat verbindet. Chromisulfat und Aluminiumsulfat bilden bekanntlich unter den gleichen Bedingungen Chlorsulfate, $CrSO_4Cl$, bezw. $AlSO_4Cl$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 189—91. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

William Crookes und **James Dewar**, *Wirkung tiefer Temperaturen auf die Emanation des Radiums.* Die evakuierten, mit reinem Radiumbromid und einem Fluoreszenzschirm versehenen Röhren waren derart eingerichtet, daß entweder der Schirm oder das Salz durch fl. Luft oder fl. H gekühlt werden konnte. Das durch das Bromid auf dem Schirme verursachte Flimmern (vgl. S. 15) blieb bei der Abkühlung des Ra-Präparates in gleicher Stärke bestehen, nahm aber bei Abkühlung des Schirmes bis zum Verschwinden ab. Auch im höchsten Vakuum tritt die Erscheinung in gleicher Stärke auf. — Ein U-förmiges, im einen Schenkel Ra-Salz enthaltendes und am anderen kapillar ausgezogenes Rohr wurde mit dem kapillaren Teile 24 Stunden in fl. Luft gehalten, wobei infolge Verdichtung der vom Ra-Salz ausgehenden Emanation allmählich eine Phosphoreszenz des gekühlten Endes auftrat. (Proc. Royal Soc. London **72**. 69—71. 31/7. [28/5.].) MITTASCH.

R. Fanto, *Über Silberjodidnitrat und Silberjodid.* Zwecks quantitativer Unters. der bei der ZEISELschen Methoxylbest. sich abspielenden Rk. wurde mit CH_3J beladenes CO_2-Gas in überschüssige alkoh. $AgNO_3$-Lsg. eingeleitet und das bei langsamem Einleiten des Jodiddampfes in Form kleiner, glänzender Kristallnadeln, bei rascherer Bildungsweise als weißer, voluminöser Nd. sich ausscheidende Reaktionsprod. durch rasches Absaugen und Aufstreichen auf Ton gereinigt u. der Analyse unterworfen; es ergab sich, daß der Verb. die Formel $AgJ \cdot 2AgNO_3$ zukommt. Die Substanz ist in trockner Luft, im Exsikkator, gegen Licht nahezu unempfindlich, in feuchter Luft tritt dagegen nach wenigen Tagen Zers. u. Schwärzung ein; beim Erhitzen färbt sie sich dunkel, um bei 118—119° zu einer braunen, klaren Fl. zu schm. Mit einem durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. $AgNO_3$ mit 1 Mol. AgJ gewonnenen Prod. erwies sich die Verb. als identisch. Durch Erwärmen mit W. und einigen Tropfen HNO_3 wird sie quantitativ in AgJ und $AgNO_3$ zers.; das so erhaltene AgJ zeigt in seinem Verhalten keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem aus KJ durch Fällung mit überschüssigem $AgNO_3$ erzeugten Produkt. — Bei

Dichtebestst., die mit auf verschiedenem Wege dargestellten AgJ-Präparaten ausgeführt wurden, ergab sich, daſs AgJ durch Erwärmen auf 100° eine dauernde Dichteänderung erfährt; für AgJ, welches aus der Doppelverb. oder aus KJ u. überschüssigem $AgNO_3$ kalt dargestellt war, wurde D^{15}_{15}. 5,64—5,66, für warm behandelte Präparate D^{15}_{15}. 5,79 gefunden. (Monatshefte f. Chemie **24**. 477—82. 31/7. [7/5.*] Wien. Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.) HENLE.

Max Gröger, *Über Kupferchromat.* Versuche, die in der Absicht angestellt wurden, die ursprüngliche Zus. des beim Vermischen einer $CuCl_2$-Lsg. mit K_2CrO_4 ausfallenden rotbraunen Nd. zu ermitteln, ergaben eine auffallende Verschiedenheit im Verhalten von K_2CrO_4 gegenüber $CuCl_2$ u. $CuSO_4$ wie auch im Verhalten von $CuCl_2$ gegenüber K_2CrO_4, Na_2CrO_4 u. $(NH_4)_2CrO_4$.

Durch Vermischen von $CuCl_2$- u. K_2CrO_4-Lsgg. erhält man stets einen voluminösen, rotbraunen Nd.; während aber der mit $CuCl_2$-Überschuſs gefällte bei längerem Stehen mit der Fl. allmählich dunkelrot und kristallinisch wird, bleibt der mit K_2CrO_4-Überschuſs gebildete Nd. amorph. Der kristallinisch gewordene u. bei 100° getrocknete Nd. hat die Zus. $4CuO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$, stellt also ein *basisches Kaliumkupferchromat* dar u. besitzt möglicherweise die Konstitution $HO \cdot Cu \cdot CrO_4 \cdot Cu \cdot CrO_4 \cdot K + H_2O$; der Körper erweist sich u. Mk. als einheitlich, besteht aus gut ausgebildeten Prismen u. ist in feuchtem Zustande dunkelkirschrot, nach dem Trocknen bräunlichrot gefärbt. Die Konzentration der zur Fällung verwandten Lsgg. ist nur auf die Geschwindigkeit des Kristallinischwerdens von Einfluſs, nicht aber auf die Zus. des Nd. Durch sd. W. wird die Verb. rasch zers. unter Hinterlassung eines ockergelben, flockigen *basischen Kupferchromats* von der Zus. $2Cu(OH)_2 \cdot CuCrO_4$. — Der mit überschüssigem K_2CrO_4 gefällte amorphe Nd. ist K-reicher u. CrO_3-ärmer als der kristallinische u. hinterläſst beim Auswaschen mit sd. W. das gleiche ockergelbe Kupferchromat.

Vermischt man Lsgg. von $CuSO_4$ u. K_2CrO_4, so zeigt sich wiederum, daſs der anfänglich amorphe, rostbraune Nd. beim Stehen mit der Lsg., falls das Cu-Salz im Überschuſs ist, kristallinisch wird, bei Chromatüberschuſs aber amorph bleibt. Durch Vermischen zweier Volume $^1/_1$-n. $CuSO_4$-Lsg. mit einem Volumen $^1/_1$-n. K_2CrO_4-Lsg. u. dreitägiges Stehenlassen des Nd. mit der Fl. bei Zimmertemperatur wurde ein orangerot gefärbtes, kristallinisches *basisches Kaliumkupfersulfatchromat* gewonnen, welches u. Mk. regelmäſsige Rhomben erkennen lieſs und 38,3% Cu, 30,1% CrO_3, 11,2% K_2O, 14,7% SO_3 und 6,4% H_2O enthielt. Während also die aus $CuCl_2$ resultierende kristallinische Verb. chlorfrei ist, erweist sich die entsprechende aus $CuSO_4$ gebildete Verb. als sulfathaltig; im Gegensatz zum Verhalten des $CuCl_2$ hat ferner die Konzentration des zur Fällung verwandten $CuSO_4$ einen bedeutenden Einfluſs auf die Zus. des Nd., wie vergleichende Verss. mit $^2/_1$-, $^1/_1$- u. $^1/_2$-Normallsgg. ergaben: die Menge der in die Verb. eintretenden H_2SO_4 wächst mit der Konzentration der $CuSO_4$-Lsg. — Die aus überschüssigem K_2CrO_4 durch $CuSO_4$ gefällten amorphen Ndd. entsprechen in ihrer Zus. den aus $CuCl_2$ in gleicher Weise bereiteten.

Na_2CrO_4 fällt aus $CuCl_2$ keine Na-Verb., sondern das grünlichgelbe basische Kupferchromat $2Cu(OH)_2 \cdot CuCrO_4$; in Berührung mit der Mutterlauge geht dies in ein lebhaft braun gefärbtes, chromsäurereicheres basisches Kupferchromat über, welches bei vollständigem Auswaschen mit W. die aufgenommene Chromsäure unter Rückbildung der ursprünglichen Verb. wieder verliert. Ein Kristallinischwerden des Nd. tritt weder bei $CuCl_2$-, noch bei Chromatüberschuſs auf. — $(NH_4)_2CrO_4$ fällt aus $CuCl_2$ in der Kälte bräunlich orange gefärbte, nicht kristallinisch werdende Ndd., welche NH_4-Verbb. darstellen, erhebliche Mengen CrO_3 enthalten und durch sd. W. in das grünlichbraungelbe basische Kupferchromat $3CuO \cdot CrO_3 \cdot 2H_2O$ über-

geführt werden. (Monatshefte f. Chemie **24**. 483—97. 31/7. [7/5.*] Wien I. Chem. Lab. der k. k. Staatsgewerbeschule.) HENLE.

A. de Schulten, *Darstellung kristallinischer Wismutsalze. II. Teil.* (Fortsetzung von C. **1900**. I. 755.) Basische Wismutnitrate, $5Bi_2O_3 \cdot 5N_2O_5 \cdot 9H_2O$, durch Auflösen von 50 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 50 ccm HNO_3 (D. 1,2), Versetzen der Lsg. unter Umrühren mit 3 l W., Abfiltrieren der Kristalle nach 12-stündigem Stehen und Trocknen derselben an der Luft; perlmutterglänzende, dünne, hexagonale Blättchen, D^{15}. 4,928. — $5Bi_2O_3 \cdot 4N_2O_5 \cdot 8H_2O$, scheidet sich aus der wss. Lsg. des erstgenannten Salzes oder beim Verdünnen der Mutterlauge desselben mit W., gleichgültig mit welcher Menge, ab; rechtwinklige, durchsichtige, an der Luft, gegen W. und über H_2SO_4 beständige, monokline Tafeln, D^{15}. 5,290. — Wismutphosphat u. -arseniat, $BiPO_4$, nach dem kürzlich (S. 234) beschriebenen Verf. durch langsames Eintropfenlassen von W. in eine h. Lsg. von 15 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ und 7 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ in konz. HNO_3 und wenig W.; mkr. monokline Prismen, D^{15}. 6,323. — $BiAsO_4$, gewonnen wie das Phosphat; mkr. monokline Prismen, D^{15}. 7,142. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 720—24. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

G. Carrara u. **A. Coppadoro**, *Über das Verhalten und über den Schmelzpunkt einiger organischer Substanzen bei sehr niedriger Temperatur.* Die folgende Tabelle enthält die von den Vffn. ermittelten Konstanten:

Substanz	D.	Kp. °	Modifikationen: kristallinische F. °	Modifikationen: glasige F. °
Methylalkohol, CH_3OH	D^{24}_4. 0,7923	$Kp_{754,6}$. 66	— 94,0	—
Äthylalkohol, CH_3CH_2OH	$D^{16,2}_4$. 0,79425	Kp_{758}. 78	—112,0	—
n-Propylalkohol, $CH_3(CH_2)_2OH$	—	Kp_{757}. 96,5	—	—127
Isopropylalkohol, $(CH_3)_2CHOH$	—	Kp_{759}. 81,5	— 85,8	—121
n-Butylalkohol, $CH_3(CH_2)_3OH$	—	$Kp_{756,7}$. 116,7	— 79,9	—122
Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CHCH_2OH$	—	$Kp_{756,6}$. 108,5	—	—108
Gärungsamylalkohol, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	—	Kp_{759}. 128–129	—	—117,2
n-Heptylalkohol, $CH_3(CH_2)_6OH$	—	Kp_{756}. 175	— 36,5	—
n-Oktylalkohol, $CH_3(CH_2)_7OH$	—	$Kp_{758,3}$. 194,5	— 17,9	—
Allylalkohol, $CH_2 : CHCH_2OH$	—	Kp_{757}. 96,3	—	—129
Methylsulfhydrat, CH_3SH	—	Kp. 20	—130,5	—
Äthylsulfhydrat, C_2H_5SH	D^{21}_4. 0,838	$Kp_{759,3}$. 37	—144,4	—
Methylsulfid, $(CH_3)_2S$	D^{21}_4. 0,8458	Kp_{760}. 38	— 83,2	—
Äthylsulfid, $(C_2H_5)_2S$	D^{21}_4. 0,8364	$Kp_{758,5}$. 92	— 99,5	—
Methyläthylsulfid, $(CH_3)(C_2H_5)S$	D^{21}_4. 0,8369	Kp_{760}. 66	—104,8	—
Jodmethyl, CH_3J	—	$Kp_{756,5}$. 43	— 63,4	—
Jodäthyl, C_2H_5J	—	$Kp_{759,1}$. 72,3	—105,0	—
n-Propyljodid, $CH_3CH_2CH_2J$	—	Kp_{761}. 101,7	— 97,8	—
Toluol, $C_6H_5CH_3$	—	$Kp_{759,7}$. 109,2	— 93,7	—
Schwefelkohlenstoff, CS_2	—	$Kp_{759,8}$. 46	—108,6	—
Chloroform, $CHCl_3$	—	$Kp_{759,6}$. 62	— 62,2	—

Zu ihren Verss. benutzten Vff. flüssige Luft in DEWARschen Flaschen; die Messung der Temperaturen geschah mittels thermoelektrischer Säulen, und werden

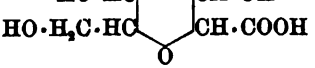
zum Vergleich die von anderen Forschern gefundenen Werte herangezogen. Die Best. des F. reduzierte sich auf die Best. der entsprechenden galvanometrischen Ablenkung, und mufs bezüglich der Arbeitsweise, bei der immer 20—25 ccm der sorgfältig gereinigten Fll. verwandt wurden, auf das Original verwiesen werden. Für jede Verb. wurden wenigstens drei Versuchsreihen angestellt und aus den graphisch dargestellten Resultaten das Mittel gezogen. Einige der Substanzen erstarrten kristallinisch, und dann bot die Best. des F. keine Unsicherheit; andere Fll., besonders die höheren AA., wurden während des Abkühlens viskos und erstarrten glasig und verhielten sich entsprechend umgekehrt beim Erhitzen, so dafs ihr F. nur angenähert angegeben werden kann, während andere AA. (vgl. Tabelle) sowohl kristallinisch, wie glasig erstarrten. Dieses eigentümliche Verhalten einzelner höherer AA., das vollkommen analog dem kolloidaler Körper ist, führen Vff. auf die molekulare Association der Fll. zurück. Dieselbe nimmt auch nach den Messungen von Ramsay und Shields, sowie nach noch nicht veröffentlichten Unterss. von Ferrari bei Abnahme der Temperatur zu und wahrscheinlich sehr rasch in der Nähe der FF., so dafs bei diesen die betreffenden AA. anscheinend höchst komplizierte und direkt kolloidale Molekule besitzen. Auch besteht anscheinend ein gewisser Parallelismus zwischen dieser molekularen Komplexität und der Leichtigkeit, überschmolzene Fll. zu bilden. Für diese komplizierten Molekülzustände gibt es keinen eigentlichen F., während der Übergang vom flüssigen in den kristallinischen Zustand schwieriger unter Wärmeabsorption vor sich geht. — Vff. weisen noch darauf hin, dafs bei den von ihnen untersuchten Verbb. die Methylverbb. durchweg höher schm., als die entsprechenden Äthylverbb. Im allgemeinen ergeben sich aber bei den FF. nicht solche Regelmäfsigkeiten, wie bei anderen physikalischen Konstanten, beim Kp., Molekularvolumen etc., weil offenbar beim Schmelzen die Besonderheit der Zus. und der Struktur gegenüber der Molekularassociation der Fll. und der Kristalle zurücktreten. (Gaz. chim. ital. **33**. I. 329—53. 9/7. 1903. [August 1902.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth.

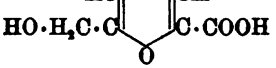
W. Ipatjew, *Zur Frage über die Zersetzung des Äthylalkohols in Gegenwart verschiedener Katalysatoren.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 449—52. — C. **1903**. I. 1296.) Lutz.

J. Meunier, *Geschichte der Acetale der mehrwertigen Alkohole der Zuckerreihe. Neue Untersuchungen über die Bedingungen, unter denen sich die Verbindung des Mannits mit dem Paraldehyd vollzieht.* Nach einer geschichtlichen Übersicht über die Acetale der mehrwertigen AA. der Zuckerreihe berichtet Vf. über seine Verss. zur Ermittlung der Bedingungen, unter welchen sich Mannit und Paraldehyd miteinander verbinden. Er brachte genau abgewogene Mengen von Mannit — natürlicher u. synthetischer gaben die gleichen Resultate — mit abgemessenen Mengen von HCl (22° Bé.) und Paraldehyd zusammen, notierte die Zeit, wo die ersten Kristalle des Acetals erschienen, u. wo die ganze M. kristallinisch erstarrte, verdünnte die M. nach einer bestimmten Zeit mit W., wusch die Kristalle aus (zusammen 50 ccm W.), trocknete sie zuerst auf dem Wasserbade, dann über H_2SO_4 und wog. Die gröfste Ausbeute (96,9%) wurde erhalten, wenn 0,750 g Mannit mit 1,80 ccm HCl und 1 ccm Paraldehyd 15 Minuten lang in Berührung gelassen wurden; die ersten Kristalle erschienen unter Rühren nach 19 Sekunden (T = 16°). Bleibt das Acetal längere Zeit in der Mutterlauge, so zerfällt es wieder in seine Komponenten, wenn auch nicht so schnell, wie es entsteht. Die Schnelligkeit der Zers. nimmt in dem Mafse ab, wie letztere fortschreitet. In Ggw. von Salzsäure wird die Zers. des Acetals bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige; gleichzeitig schwärzt sich die M. infolge einer geringen Oxydation durch den Luftsauerstoff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 735—42. 20/7.) Düsterbehn.

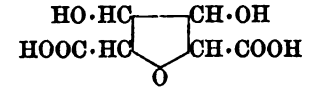
Jaroslav Hladik, *Über die Darstellung des Crotonaldazins und dessen Umlagerung in das 5-Methylpyrazolin.* Fügt man zu einer wss. Lsg. von Hydrazinhydrat 2 Mol. *Crotonaldehyd*, so erhält man in der Hauptsache zwei Kondensationsprodd., welche beide die Zus. $C_8H_{12}N_2$ aufweisen; die eine Verb. stellt *Crotonaldazin*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$, dar, die zweite ist als polymeres Produkt dieses Körpers, $(C_8H_{12}N_2)_2$, aufzufassen. Crotonaldazin kristallisiert in schwefelgelben Nadeln oder Prismen vom F. 96°, ist ll. in A., Bzl., wl. in Ä., unl. in W., zerfällt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 rückwärts in Crotonaldehyd und Hydrazinsalz, liefert ein nicht kristallisierendes Chlorhydrat von der Zus. $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl$ und wird beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 120° nach der Gleichung: $C_8H_{12}N_2 + N_2H_4 = 2C_4H_8N_2$ in das von v. Rothenburg (J. pr. Chem. [2] **52**. 52; C. **95**. II. 361) u. von Curtius u. Zinkeisen (J. pr. Chem. [2] **58**. 310; C. **98**. II. 1249) beschriebene *5-Methylpyrazolin*, $CH_3 \cdot CH \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2$, übergeführt. — Die polymere *Verbindung* $(C_8H_{12}N_2)_2$ wurde nur als amorphes, rhabarberfarbiges Pulver gewonnen, welches sich zwischen 95 und 100° in eine braune, schmierige M. verwandelte; es war ll. in A., Bzl., swl. in Ä., unl. in W. und zerfiel beim Kochen mit verd. H_2SO_4 gleichfalls in Hydrazinsulfat und Crotonaldehyd. (Monatshefte f. Chemie **24**. 434—44. 31/7. [4/6.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. von Ad. Lieben.) Henle.

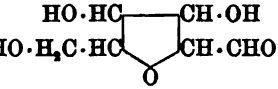
Emil Fischer u. **Edward Andreae**, *Über Chitonsäure und Chitarsäure.* Die aus Glucosamin und salpetriger S. entstehende *Chitose* unterscheidet sich dadurch, daſs sie nicht gärungsfähig ist und kein wl. Osazon liefert, von den gewöhnlichen Zuckern; ebenso ist die aus ihr mit Bromwasser erhältliche *Chitonsäure* von den gewöhnlichen Hexonsäuren dadurch unterschieden, daſs ihr Phenylhydrazid zll. ist, u. ihr Lakton von Na-Amalgam nicht zu einem Zucker reduziert wird. Nach den früheren Analysen des Ca-Salzes schien die Chitonsäure isomer mit Gluconsäure zu sein und 1 Mol. H_2O mehr zu enthalten als die sich aus Glucosaminsäure und salpetriger S. bildende *Chitarsäure*. — Nach der synthetischen Ermittlung der Konstitution des Glucosamins u. der Glucosaminsäure (E. Fischer, Leuchs, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 27; C. **1903**. I. 445) hat sich jedoch nunmehr herausgestellt, daſs das chitonsaure Ca, das bei 140° die Zus. $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ besitzt, bei der gleichen Temperatur im Vakuum langsam 2 Mol. H_2O verliert; die Chitonsäure hat demnach, ebenso wie die Chitarsäure, die Formel $C_6H_{10}O_6$. Beide SS. erscheinen nunmehr als *stereoisomere α'-Methylol-β,β'-dioxytetrahydrofurfuran-α-carbonsäuren* (I.); dem entspricht, daſs Acetanhydrid sie beide in das Acetylprod. der α'-Methylolbrenzschleimsäure (II.) von Hill und Jennings (Amer. Chem. J. **15**. 181) überführt, und daſs

I. 

II. 

bei der Oxydation der Chitonsäure Isozuckersäure (III.) entsteht. — Analog läſst sich auch das Verhalten der Chitose am besten durch Formel IV. erklären. — Das

III. 

IV. 

an der Luft bei 140° getrocknete chitonsaure Calcium (E. Fischer, Tiemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 139) ist nunmehr $(C_6H_9O_6)_2Ca + 2H_2O$ zu schreiben; erst bei weiterem 10-stdg. Erhitzen im Vakuum (10 mm Druck) auf die gleiche Temperatur wird es völlig kristallwasserfrei. — Durch 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat geht es in *α'-Acetoxymethylbrenzschleimsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_4H_2O \cdot$

COOH, über; meist büschelförmig verwachsene Nadeln oder Prismen aus Chlf.; F. 115—117° (korr.); ll. in Chlf., Ä., A., zll. in W., wl. in PAe. — Wird durch 2-stdg. Erwärmen mit Barytwasser zu *α'-Methylolbrenzschleimsäure* (II.) verseift; Nadeln oder (aus konz. wss. Lsg.) dicke, sechsseitige Prismen; bräunt sich bei 157°, schm. bei 165—167° unter Gasentw. — Das schwieriger krystallisiert zu gewinnende *chitarsaure Calcium*, $(C_6H_9O_6)_2 + 4H_2O$, wird bei 140° schon unter gewöhnlichem Druck völlig wasserfrei; mit Acetanhydrid liefert es 50% der Theorie an Acetoxymethylbrenzschleimsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2587—92. 25/7. [9/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Emil Fischer und **Peter Bergell**, *Über die Derivate einiger Dipeptide und ihr Verhalten gegen Pankreasfermente.* Das bei successiver Spaltung des Seidenfibroins mit HCl, Trypsin u. Barythydrat gewonnene Prod., welches bei totaler Hydrolyse in Glycin und Alanin zerfiel, hat E. FISCHER (Chem.-Ztg. **1902**. II. 939) auf Grund der Eigenschaften und der Zus. des β-Naphtalinsulfoderivats für ein Dipeptid angesprochen; doch hat es sich jetzt gezeigt, dafs letztere Substanz weder mit dem β-Naphtalinsulfoglycyl-*d*-alanin, noch mit dem β-Naphtalinsulfo-*d*-alanylglycin, deren Synthese weiter unten beschrieben wird, identisch ist. — Wie bekannt, bilden sich bei der tryptischen Verdauung von Eiweifsstoffen Tyrosin und Leucin weit leichter als andere Aminosäuren; so ergab das Pepton aus Seidenfibroin bereits nach 15 Min. eine Kristallisation von Tyrosin, und ähnlich verhalten sich auch die synthetischen Naphtalinsulfo- u. Carboxäthylderivate von Dipeptiden der Tyrosinreihe, während die analogen Abkömmlinge des Glycylglycins gegen Pankreasenzyme sehr resistent sind. Beim Carboxäthylglycyl-*dl*-leucin wirken diese Enzyme asymmetrisch, d. h. vorzugsweise auf die eine Hälfte des Racemkörpers ein. — Verss., einfachere chemische Verbb., z. B. Hippursäure oder Glycylglycin, durch die Pankreasfermente zu spalten, verliefen resultatlos.

Die neuen Dipeptide wurden im wesentlichen nach dem früheren Verfahren (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 387; Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2094; C. **1903**. I. 1303) dargestellt; so bildete sich z. B. das *β-Naphtalinsulfoglycyl-d-alanin*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, als 5 g β-Naphtalinsulfoglycin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3779; C. **1902**. II. 1469) mit 15 g Thionylchlorid erwärmt, der Rest des letzteren im Vakuum abgedampft, das hinterbleibende Naphtalinsulfoglycylchlorid mit *d*-Alaninester umgesetzt und der entstandene Ester mit n. NaOH durch 16-stdg. Stehenlassen in der Kälte verseift wurde. Winzige Nädelchen oder glänzende Blättchen aus W., die beim Kristallisieren aus sehr verd. Lsg. 1 Mol. H_2O enthalten,; wird bei 87° wasserfrei, schm. bei 154—155° (korr.); l. in 2012 Tln. W. von 20°, bezw. in etwa 50 Tln. sd. W.; ll. in A., wl. in Ä.; $[\alpha]_D$ in alkal. Lg. = +7,11°; das Ag- und Pb-Salz sind amorph und wl., die Ca- und Ba-Salze dagegen, im Gegensatz zu den nachstehend beschriebenen isomeren Salzen, ll. — *β-Naphtalinsulfo-d-alanylglycin*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus β-Naphtalinsulfo-d-alanin, Thionylchlorid und Glycinester; Blättchen aus W.; F. 180,5—181,5° (korr.); l. in 711 Tln. W. von 20° oder ca. 50 Tln. sd. W.; ll. in A., wl. in Ä.; $[\alpha]_D$ (in alkal. Fl.) = −63,71°. — Das Ag- u. Pb-Salz sind in k. W. swl. — Ca- u. Ba-Salz. Zu Sternen gruppierte Nadeln aus W. — Äthylester, $C_{17}H_{20}O_5N_2S$, durch Übergiefsen der S. mit 10 Tln. A. und Einleiten von HCl-Gas unter Kühlung dargestellt; büschelförmige Nadeln aus verd. A. — *Salze des β-Naphtalinsulfoglycylglycins*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ (l. c.): Ag-Salz. Sehr dünne, rhombische Tafeln und Blättchen; wl. in k. W. — Ba-Salz. Auch in h. W. wl. Nadeln. — Mg-Salz. Leichter l., sternförmig gruppierte Nadeln. — Pb-Salz. Glitzernde Blättchen aus sehr viel W. — Ca-Salz. Sehr dünne, zugespitzte Blätter oder Nadeln; in h. W. leichter l. als das Ba- und Pb-

Salz. — Um *Gemische von Glycyl-d-alanin und d-Alanylglycin*, wie sie bei der Hydrolyse natürlicher Proteïne, z. B. Seide, entstehen, *zu trennen*, stellt man die β-Naphtalinsulfoderivate dieser Aminosäuren dar und verwandelt sie in die Ca- u. Ba-Salze; letztere Salze sind beim β-Naphtalinsulfo-*d*-alanylglycin weit schwerer l. als beim Isomeren. — Verss., derartige Naphtalinsulfoverbb., wie auch das Glycylglycin u. die Hippursäure, durch *Pankreatein* zu spalten, gaben, wenigstens unter den im Original ausführlich geschilderten Bedingungen, negative Resultate. — Die Behauptung NENCKIS, daſs die *Hippursäure* durch Pankreasfermente teilweise spaltbar sei, ist demnach unrichtig (vergl. auch GULEWITSCH, Ztschr. physiol. Ch. **27**. 540; C. **99**. II. 394). — Dagegen gelang eine derartige Spaltung unschwer bei dem *β-Naphtalinsulfoglycyltyrosin*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus Naphtalinsulfoglycin, Thionylchlorid und Tyrosinester; verfilzte Nädelchen aus W., die bei 161° (korr.) schm., aber schon bei 153° sintern; durch weiteres Umkristallisieren aus sehr verd. A. erhält man beiderseitig zugespitzte Nadeln vom F. 166—166,3° (korr.); sll. in Aceton, ll. in A., h. Essigester, Alkalien; wl. in Ä., Chlf., h. W.; $[\alpha]_D$ (in alkal. Lsg. = +17,9°; das NH_4-Salz spaltet mit Pankreatin bei 36—37° innerhalb 13 Stdn. nahezu die berechnete Menge *Tyrosin* (korr. F. 314°) ab. — *β-Naphtalinsulfoglycyl-dl-leucin*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$; sternförmig gruppierte Nadeln aus 20%ig. A.; F. 124,3 bis 125° (korr.); ll. in A., Essigester; wl. in Ä., h. W. — Die analoge *Verb. aus l-Leucin*, $C_{18}H_{22}O_5N_2S$, lieſs sich nicht völlig rein erhalten; rechteckige Tafeln aus 60%ig. A.; F. 144—145°; $[\alpha]_D$ = ca. +13°. — Beide Leucinderivate wurden von Pankreatin anscheinend gar nicht angegriffen. — Zur Darst. von *Carboxäthylglycyl-dl-leucin*, $C_2H_5O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, wandelt man 11 g Carboxäthylglycin mit Thionylchlorid in das Chlorid um, fügt in äther. Lsg. 22 g inaktiven Leucinester hinzu, filtriert vom sich ausscheidenden Chlorhydrat des letzteren ab u. verseift den öligen, in A., Ä., Aceton ll., in PAe. u. W. wl. Rückstand (19 g) der Ä.-Lsg. mit 67 ccm n. NaOH. Tafeln aus Aceton, Nadeln aus A. und W.; F. 135,5—136,5° (korr.); l. in 9 Tln. h., bezw. 100 Tln. k. W.; ll. in Aceton, A.; wl. in Ä., Chlf.; kl. in Bzl., PAe.; gab bei 5-tägiger Einw. von Pankreatin, infolge asymm. Hydrolyse *l-Leucin*, das in Form seiner bereits bekannten β-Naphtalinsulfoverb. analysiert wurde. — Das *Carboxäthylglycyltyrosin* ist ein in h. A. u. Aceton ll., in Ä. wl. Sirup, der in schwach alkal. Lsg. von Pankreatin leicht unter Abscheidung von Tyrosin gespalten wird. — Ähnlich wie mit Benzoylchlorid entsteht auch mit β-Naphtalinsulfochlorid bei der SCHOTTEN-BAUMANNschen Rk. aus dem Tyrosin direkt das Diacylderivat. *Di-β-naphtalinsulfotyrosin*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. Mkr., zu Rosetten vereinigte Nädelchen, bei langsamem Erkalten der Lsg. trauben- oder büschelförmig angeordnete Blättchen aus verd. A., schm. bei 100—102° zu einem zähen Öl, wird oberhalb 120° völlig fl. u. schäumt bei 145—150° auf; swl. in h. W., zll. in h. A. — NH_4-Salz. Zweigartig verwachsene Nadeln aus verd. NH_3. — Das Ba-Salz ist auch in h. W. wl. — Na-Salz, $C_{22}H_{22}O_7NS_2Na$. Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 252—254° unter Schäumen; zll. in h. W.; zeigt die MILLONsche Rk. nicht. — Das mittels Thionylchlorid erhältliche Chlorid der S. ist eine amorphe, in Chlf. ll. M., die mit Leucinester leicht reagiert. Von verd. NaOH wird der so gewonnene Ester zum *Di-β-naphtalinsulfotyrosyl-dl-leucin*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, verseift. Sternförmig gruppierte Nädelchen aus k. A. + W., die bei 90° sintern und unscharf bei 100—105° schm.; ll. in A., Essigester, Chlf.; wl. in Ä.; swl. in h. W.; ist durch Pankreatin nicht spaltbar. — Die Ansicht von SCHWARZSCHILD (S. 344), daſs die CURTIUSsche „*Biuretbase*" ein kompliziertes Polypeptid des Glykokolls sei, vermögen die Vff. nicht zu teilen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2592—2608. 25/7. [9/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

P. Chrétien, *Das Berliner- und Turnbulls Blau. Eine neue Klasse von komplexen Cyaniden.* Berliner- u. Turnbullsblau sind weder Ferro-, noch Ferricyanide. Durch Dialyse gereinigtes, l. Berlinerblau besitzt nicht die ihm gewöhnlich zuerteilte Formel $FeCy_6FeK$ oder Fe_2Cy_6K. Zwei derartige Prodd. zeigten, das eine in stark saurer, das andere in schwach saurer Lsg., die Zus. $(Fe_2Cy_6)_2KH \cdot 6H_2O$, bezw. $(Fe_2Cy_6)_5K_4H \cdot 20H_2O$. In wss. Lsg. gaben die l. Berlinerblaue mit Metallsalzen in der Kälte blaue Ndd. von der Zus. $(Fe_2Cy_6)_3BaK_2H_2 \cdot 15H_2O$. Das in Ggw. eines Überschusses von Ferrisalz dargestellte unl. Berlinerblau hat die Zus. $Fe_7Cy_{18} \cdot 13H_2O = (Fe_2Cy_6)_3Fe''' \cdot 13H_2O$, kann aber auch die komplexere Zus. eines Doppelsalzes $(Fe_2Cy_6)_mFe_nK_{m-3n}$ besitzen. TURNBULLs Blau ist der Formel $Fe_5Cy_{12} \cdot 8H_2O = (Fe_2Cy_6)_2Fe'' \cdot 8H_2O$ entsprechend zusammengesetzt, doch existieren auch komplexe Doppelsalze $(Fe_2Cy_6)_mFe_nK_{m-2n}$.

Durch spontane Zers. der Ferricyanwasserstoffsäure bei etwa 20° entsteht ein l. saures Blau, die *Diferrocyanwasserstoffsäure*, $Fe_2Cy_6H \cdot 3H_2O$, von der sich die oben erwähnten Blaue ableiten. Durch Alkalien wird diese S. im Sinne der Gleichung $Fe_2Cy_6H + 4KOH = K_4FeCy_6 + Fe(OH)_3 + H_2O$ zersetzt. Alkalisalze liefern durch doppelte Umsetzung saure Salze, wie $(Fe_2Cy_6)_2KH \cdot 6H_2O$, $(Fe_2Cy_6)_2 \cdot NH_4H \cdot 6H_2O$, $(Fe_2Cy_6)_2AgH \cdot 7H_2O$. Die Metallsalze reagieren komplizierter. $BaCl_2$ bildet in der Kälte ein Blau, welches 3% Ba enthält, in der Hitze ist dagegen das Prod. Ba-frei. Die Salze des Mn, Co und Fe, ebenso Salzsäure bewirken lediglich eine Koagulierung des sauren Blaus. — Aus der vom Vf. ausgeführten thermochemischen Unters. scheint hervorzugehen, daſs die Koagulierung des Kolloids in der Komplexität der Rkk., an denen die l. Blaue teilnehmen, eine groſse Rolle spielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 191—94. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

Emmo Loebl, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1,8-Oktomethylendiamin.* Unterwirft man das aus Sebacinsäureamid auf dem Wege des HOFMANNschen Abbaues zu gewinnende *1,8-Oktomethylendiamin*, $H_2NCH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2NH_2$, der Einw. von salpetriger S., so erhält man neben geringen Mengen eines ungesättigten KW-stoffs C_8H_{14} in der Hauptsache drei Neutralprodd.: einen ungesättigten, wahrscheinlich primären *Alkohol* von der Struktur $CH_3 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2OH$, *1,8-Oktomethylenglykol*, $HOCH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2OH$, und einen isomeren *Glykol* $C_8H_{18}O_2$, der primär-sekundär sein dürfte. Ersterer ist in den zwischen 183 und 193° sd. Fraktionen enthalten; er ist fast unl. in W., ll. in A. und Ä., addiert in Chlf.-Lsg. leicht 2 Atome Br, liefert ein Acetylderivat, $C_{10}H_{18}O_2$, vom $Kp_{753,2}$ 207,9° und gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Essigsäure und Adipinsäure. — 1,8-Oktomethylenglykol kristallisiert aus Bzl. + Lg. in weiſsen Nadeln vom F. 58,5°, ist ll. in A., Chlf., weniger l. in W., Ä., wl. in Lg., liefert ein Diacetylderivat, $C_{12}H_{22}O_4$, vom Kp_{11} 163—168° und gibt bei der Oxydation mit Permanganat Korksäure. — Der isomere Glykol, $C_8H_{18}O_2$, kommt in den bei 151—159° (12—15 mm) übergehenden Fraktionen vor. (Monatshefte f. Chemie **24**. 391—407. 31/7. [7/5.*] Wien. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) HENLE.

Taboury, *Einwirkung von Schwefel und Selen auf Phenyl- und α-Naphtylmagnesiumbromid.* (Vgl. WUYTS u. COSYNS, S. 564.) Läſst man auf eine äth. Lsg. von 90,5 g Phenylmagnesiumbromid nach u. nach unter Kühlen 16 g pulverisierten S einwirken und zers. das Reaktionsprod. unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung mit salzsäurehaltigem W., so erhält man *Thiophenol* und *Phenyldisulfid*, $(C_6H_5)_2S_2$. Aus α-Naphtylmagnesiumbromid entsteht auf analoge Weise *Thionaphtol* und *α-Naphtyldisulfid*. Wie S reagiert auch Se auf die beiden Organomagnesiumverbb. Im ersteren Fall entsteht *Selenophenol*, C_6H_5SeH, Kp. 182°, und *Phenyldiselenid*, $(C_6H_5)_2Se_2$, F. 62°, und im letzteren Fall *Selenonaphtol*, rötliches, nicht un-

zers. sd. Öl, D. >W., u. *α-Naphtyldiselenid*, $(C_{10}H_7)_2Se_2$, orangegelbe Prismen aus A., F. 87—88°. — Läfst man auf die äth. Lsg. der Verbb. BrMgXR (X = S oder Se) ein Säurechlorid, Benzoylchlorid z. B., einwirken, und zers. die M. sodann mit salzsäurehaltigem W., so entstehen die entsprechenden Ester. Dargestellt wurden: *Phenylthiobenzoat*, $C_6H_5SCOC_6H_5$, Nadeln aus verd. A., F. 56°, Ausbeute 35%, *α-Naphtylthiobenzoat*, $C_{10}H_7SCOC_6H_5$, F. 117—118°, Ausbeute 40%. Disulfide bilden sich in diesem Fall nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 761—65. 20/7. Poitiers. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und **Max Slimmer**, *Versuche über asymmetrische Synthese.* (Nachtrag zu Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. 557; C. **1902**. II. 214.) Das von den Vff. l. c. beschriebene *optisch aktive o-Oxyphenyläthylcarbinol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, hat sich als ein Gemisch von inaktivem Carbinol mit einem stark aktiven, in der Kälte harzig erstarrenden Körper erwiesen, welcher durch eine Kondensation unter Mitwirkung des Zuckerrestes des Glucosids entstanden sein dürfte. — Das Problem der asymmetrischen Synthese ist deshalb nach dem Scheitern der citierten Verss. noch immer als ungelöst zu betrachten. — Zur Überführung in *Tetraacetylgluco-o-oxymandelsäureamid*, $(C_2H_3O)_4C_6H_7O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$, bringt man 10 g Tetraacetylhelicincyanhydrin mit 1 Mol.-Gew. W. zusammen, kühlt das Rohr durch fl. Luft, leitet so lange trocknes HCl-Gas ein, bis 15 ccm S. verflüssigt sind, schm., nachdem das Cyanhydrin sich gel. hat, zu und läfst das Rohr 3/4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur liegen. Das völlig reine Amid scheidet sich aus wenig A. in linsenförmigen Kristallen vom F. 213° (korr.) ab. — Das schon früher beschriebene *Tetraacetylgluco-o-oxyphenyläthylcarbinol*, $(C_2H_3O)_4 \cdot C_6H_7O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, macht, trotz seines unscharfen F., den Eindruck einer einheitlichen Verb.; immerhin wäre es möglich, dafs hier kaum trennbare Mischkristalle zweier isomerer Substanzen vorliegen. — Die Abspaltung der Acetylgruppen wurde mit k. Barytwasser vorgenommen, aus der Lsg. der Baryt mit H_2SO_4 genau ausgefällt, das Filtrat bei 10—15 mm Druck auf die Hälfte eingeengt, mit 3% H_2SO_4 vermischt und im Dampfstrom rasch auf 100° erhitzt. Da das Carbinol von h. S. bald verharzt wird, läfst man bereits nach 10 Min. erkalten u. äthert aus. Durch noch zweimalige Wiederholung des Erhitzens läfst sich die Hydrolyse zu Ende führen. Die vereinten äther. Auszüge werden mit stark verd. $KHCO_3$-Lsg. durchgeschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und verdampft. Es hinterbleibt dann ein hellgelber, dicker Sirup mit $[\alpha]_D$ = —10 bis —15,5°; durch sorgfältige Fraktionierung lassen sich aus ihm *inaktives o-Oxyphenyläthylcarbinol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, und ein stark aktives, hochsd. Prod. noch unbekannter Natur gewinnen. — Auch die Spaltung des Glucosids mit Emulsin führte lediglich zu dem inaktiven Carbinol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2575—87. 25/7. [6/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Paul Thibault, *Über die Verbindungen des Wismuts mit Tannin.* Läfst man auf das gelatinöse Wismuthydrat (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 559; C. **1901**. I. 165) oder das Hydrat, $Bi_2O_3 \cdot H_2O$, längere Zeit (3 Monate) bei gewöhnlicher Temperatur einen Überschufs von Tannin oder Digallussäure (VOURNASOS, Diss. 1903) einwirken, so erhält man das *Wismuttannin*, $C_{14}H_9O_{10}Bi + 1/2\,C_{14}H_{10}O_9 + 4H_2O$. Amorphes, gelbes Pulver, l. in Mineralsäuren und Ätzalkalien, unl. in den Alkalicarbonaten u. -bicarbonaten, ebenso in den neutralen Lösungsmitteln, rötet Lackmus, wird durch verd. $FeCl_3$ gebläut, wird zwischen 120 und 130° wasserfrei und zers. sich zwischen 200 und 210°, ohne zu schm. Aus der alkal. Lsg. fällt A. das **Na**-Salz, $(C_{14}H_8O_9)_3Bi_2Na_{12} + 4H_2O$, amorphes, gelbliches Pulver, l. in W. mit schwach alkal. Rk., verliert sein Hydratw. bei 100°, beginnt sich bei 150° zu zers.,

ohne zu schm. Die wss. Lsg. des Na-Salzes wird in frisch bereitetem Zustande durch CO_2 u. Essigsäure gefällt, verliert aber diese Eigenschaft mit der Zeit, wenn sie der Luft ausgesetzt wird; HCl, HNO_3 u. H_2SO_4 erzeugen in der Lsg. anfangs einen im Überschufs der S. l. Nd. — Läfst man den Tannin-, bezw. Digallussäureüberschufs nur so lange auf das Wismutoxyhydrat einwirken, bis das Produkt in Alkalien völlig l. ist, so entsteht das Wismuttannin, $C_{14}H_9O_{10}Bi + {}^1/_4C_{14}H_{10}O_9 + {}^3/_2H_2O$, gelblich graues, amorphes Pulver (bei 110° getrocknet), D^{18}. 2,22, gleicht im übrigen dem ersteren Prod. und bildet wie dieses — freilich alkaliärmere — Alkalisalze. — Um das Wismuttannin, $C_{14}H_9O_{10}Bi + 9H_2O$, zu erhalten, mufs man theoretische Mengen von Wismutoxydhydrat und Tannin in Ggw. von W. bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken lassen. Nach 24 Stunden ist das Produkt alkalilöslich. Dem Wismuttannin schreibt Vf. eine der beiden Formeln $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(COOH) < O_2 > Bi \cdot OH$ oder $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)(COOH) \cdot O \cdot Bi : O$ zu. Wasserfreies Bi_2O_3 reagiert weder in der Kälte, noch bei Wasserbadtemperatur auf Tannin. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 747—52. 20/7. Lab. für pharm. Chem. d. l'École sup. de Pharm. Paris.) DÜSTERBEHN.

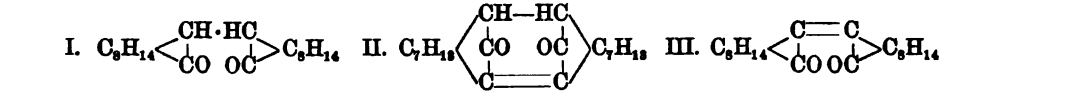
Rud. Wegscheider und **Josef Hecht**, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.* X. Abhandlung. *Über Phenylbernsteinsäure und ihre Veresterung.* (Vgl. S. 492). Um die Unters. unsymmetrischer Dicarbonsäuren auch auf SS. auszudehnen, deren Carboxyle an eine offene Kohlenstoffkette gebunden sind, wurde die Veresterung der Phenylbernsteinsäure studiert; die Verss. führten zur Gewinnung zweier Methylestersäuren mit den FF. 92° und 102°, deren Konstitution durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden konnte. Die a-Estersäure wurde durch Halbverseifung des Neutralesters erhalten, die b-Estersäure bei Einw. von CH_3OH mit oder ohne HCl auf die freie S., und, auffallenderweise, aus dem Anhydrid durch Behandlung mit $NaOCH_3$ oder CH_3OH; letzteres kann durch sterische Verhältnisse erklärt werden.

Die Darst. des *Phenylbernsteinsäureanhydrids*, $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2}$, geschieht am zweckmäfsigsten durch Dest. der Phenylbernsteinsäure im Vakuum; es kristallisiert aus Ä. oder niedrig sd. PAe. in monoklinen (v. LANG) Prismen ($a : b : c = 0{,}9086 : 1 : 0{,}0546$; $ac = 93° 42'$) vom F. 53°, aus Xylol oberhalb 100° dagegen in Kristallen vom F. 150°. Beim Umkristallisieren aus Ä. geht die hochschm. Modifikation in die niedrig schm. über, längeres Liegen bei Zimmertemperatur verwandelt umgekehrt die bei 53° schm. Kristalle in solche vom F. 150°. — Bei der Dest. des NH_4-Salzes der Phenylbernsteinsäure im Vakuum entsteht *Phenylbernsteinsäureimid*, $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2}$, weifse Prismen aus W., F. 90°, ll. in A., Eg., wl. in W. — Versetzt man eine Lsg. von phenylbernsteinsaurem K mit der äquimolekularen Menge freier Phenylbernsteinsäure, so erhält man ein saures K-Salz von der Zus. $K \cdot C_{10}H_9O_4 + H_2O$, wasserhelle, an der Luft verwitternde Tafeln aus W., ll. in W., wl. in verd. A.; die Darst. eines sauren Ag-Salzes gelang nicht. — Beim Einleiten von HCl in eine methylalkoh. Lsg. von Phenylbernsteinsäure wird *Phenylbernsteinsäuredimethylester*, $H_3CO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2CH_3$, gebildet, monokline (v. LANG) Prismen aus CH_3OH, $a : b = 0{,}9909 : 1$, $ac = 111° 48'$; F. 57°, ll. in CH_3OH, wl. in PAe., fast unl. in W.

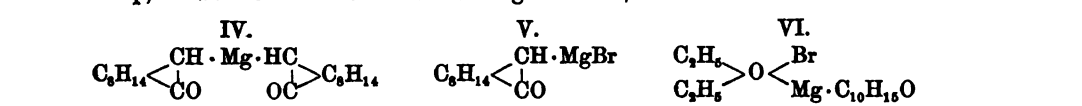
Die durch Halbverseifung des Neutralesters mit methylalkoh. Kali zu gewinnende *Phenylbernstein-a-methylestersäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2CH_3$, wird aus methylalkoh. Lsg. durch W. in Prismen gefällt, hat F. 102°, K_{25}. 0,0049 (berechnet 0,0055) und ist ll. in CH_3OH, wl. in h. W., unl. in PAe.; die bei der Veresterung der Phenylbernsteinsäure mit CH_3OH u. wenig HCl (neben Neutralester), beim Kochen der S. oder ihres Anhydrids mit CH_3OH und bei Einw. von CH_3ONa auf das

Anhydrid in Benzollsg. sich bildende *Phenylbernstein-b-methylestersäure*, $HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$, kristallisiert aus W. in flaumfederartigen Gebilden, zeigt F. 92°, K_{25}. 0,0109 (berechnet 0,0100) und ist in CH_3OH und W. leichter l. als die a-Estersäure. — Wenngleich bei den genannten Verss. immer nur je eine Estersäure isoliert wurde, so blieben doch stets erhebliche Mengen von Gemischen übrig, deren Trennung nicht gelang; unter diesen Umständen ist es nur wahrscheinlich, aber nicht sicher, daſs die jeweilig isolierte Estersäure das Hauptprod. der betreffenden Rk. war. — *Phenylbernsteinsäure* selbst hat K_{25}. 0,0160. (Monatshefte f. Chemie **24**. 413—33. 31/7. [7/5.*] Wien. I. chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Signe M. Malmgren, *Synthesen in der Kampfergruppe mittels Magnesiumpulvers.* A. Einw. von Magnesiumpulver auf α-Monobromkampfer. Auf geschm. Bromkampfer wirkt Mg-Pulver bei Wasserbadtemperatur gar nicht, bei 120° dagegen äuſserst heftig unter B. tiefbrauner Schmieren ein; in indifferenten Solvenzien modifiziert sich die Rk. je nach der Natur des Solvens und der angewandten Temperatur. In h. Xylol, bei 130—135°, wird auf 1 Mol. Bromkampfer $^1/_2$ Atom Mg verbraucht, ohne daſs Gasentw. eintritt. Wird nach 2 Stunden der Kolbeninhalt mit angesäuertem Eiswasser vermischt, so fällt ein kanariengelber, in Xylol l. Nd. aus; bei der Dest. mit Wasserdampf geht viel *Kampfer* über, und im Rückstand bleibt eine tiefgelbe, gröſstenteils kristallinisch erstarrende M. — Die Verfasserin vermutete, daſs dieses Prod. ein Gemisch von *Dikampfer* (I.) mit dem *β,β-Dikampfanhexan-1,4-dion* (II.) ODDOS (C. **94**. I. 37; **97**. I. 601. 708. 863), bezw. *Dikampfendion* der Höchster Farbwerke (DRP. 94498; C. **98**. I. 295) sei, wie es aus Bromkampfer und Na in Toluol gewonnen wird; durch fraktionierte Kristallisation konnte aber nur die letztgenannte Verb. isoliert werden, welcher übrigens auf Grund der BREDTschen Formel (u. der Molekulargewichtsbestimmung) die Konstitution III.



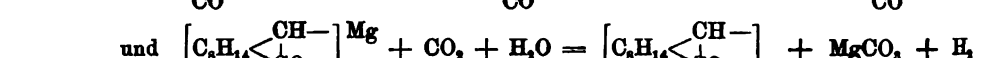
zuzuschreiben ist. Gelbe, flach prismatische, bis 2 cm lange Nadeln aus niedrig sd. Lg.; Schuppen aus verd. Essigsäure; F. 192—193°; zll., auſser in Lg. — Zu 0,1 bis 0,3% entstand gleichzeitig eine gelbe, ölige S., die sich mit $FeCl_3$ schmutzigviolett färbte. — Während demnach in h. Xylol das Mg dem Bromkampfer lediglich HBr entzieht und der aus Mg + 2HBr frei werdende H sofort einen anderen Teil des $C_{10}H_{15}OBr$ zu Kampfer reduziert, bilden sich in wasserfreiem Toluol bei 110°, neben 50% Kampfer und 44% Dikampfendion, auch kleine Mengen Dikampfer. — In Bzl., Lg. oder Aceton blieb der Bromkampfer selbst bei 12-stünd. Kochen mit Mg unverändert. — In absol. Ä. ist dagegen die GRIGNARDsche Rk. der Hauptvorgang. Bei genügendem Anwärmen setzt die Rk. häufig mit groſser Heftigkeit ein, und nach 2—3 Stdn. hat sich ein aus *Magnesiumkampfer* (IV.) und $MgBr_2$ bestehender, äuſserst fein verteilter Nd. abgeschieden, während die Lsg. *Brommagnesiumkampfer* (V.) enthält. — Verdampft man die unter sorgfältigem Fernhalten der Luftfeuchtigkeit filtrierte äther. Lsg., so hinterbleibt ein noch in Ä. l. Sirup, in welchem eine Verb. VI. vorliegen dürfte; nach 12-stünd. Verweilen im



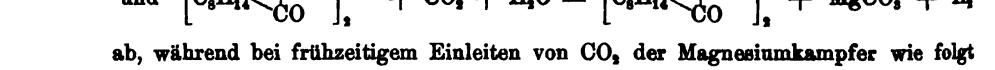
Vakuum gibt dieser den Ä. ab und wandelt sich in eine harte M. um, die sich zu einem kristallin., in Ä. völlig unl. Pulver zerdrücken läſst. Mit k. W. tritt lang-

same Zers. in Kampfer u. basische Mg-Salze ein. — Der Magnesiumkampfer ist ein grauweifses, unl. Pulver, aus welchem bei längerem Aufbewahren Kampfer herausublimiert; oberhalb 100° zers. er sich unter Entw. brauner Dämpfe, sowie Auftreten von Phenol- und Carvakrolgeruch. — Mit w. W. zerfällt die Verb. unter H-Entw. in Kampfer und 65% Dikampfer; k. W. wirkt nur langsam ein, wobei fast gar kein Kampfer, sondern nur Dikampfer entsteht. — Die definitive Aufklärung der Rk.-Prodd. aus $C_{10}H_{15}OBr$ + Mg in Ä., unter welchen sich auch etwas Dikampfer (höchstens 0,8%) befindet, gelang durch Umsetzung mit Aceton und Benzoylchlorid, über welche weiter unten berichtet ist. — Die Angabe BRÜHLS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 668; C. **1903**. I. 771), dafs die Verfasserin bei der GRIGNARDschen Rk. aus dem Bromkampfer unter Abspaltung von HBr Kampfer, Borneol, Kampferpinakon, Dikampfochinon und dessen Reduktionsprodd. erhalten habe, ist nach obigen, im ASCHANschen Laboratorium erzielten Versuchsergebnissen nicht zutreffend.

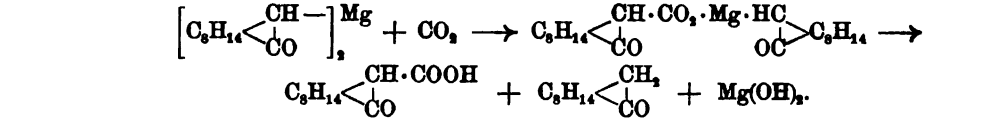
B. Synthesen mittels Magnesium- und Brommagnesiumkampfer. Bei der Ausführung dieser Rkk. wurde der Bromkampfer, wie oben beschrieben, mit Mg in Ä. umgesetzt, dann der zu kondensierende Körper in äther. Lsg. hinzugefügt, die Mischung mehrere Stdn. (meist über Nacht) im Sd. erhalten, mit HCl- oder H_2SO_4-haltigem Eiswasser behandelt, der Ä. mit Soda oder Natronlauge durchgeschüttelt und abdestilliert. Bei der Dest. des Rückstandes mit Wasserdampf ging Kampfer über, während das Rk.-Prod., soweit es nicht bereits von Alkali herausgelöst war, zurückblieb. — Bei der Verwendung von *Alkoholen* und *einbasischen organischen Säuren* erhielt Verfasserin die gleichen Resultate, wie TISSIER u. GRIGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 835; C. **1901**. I. 999); bezüglich der Einw. von *Kohlensäure* (vgl. ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 208; C. **1903**. I. 515; BRÜHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 668; C. **1903**. I. 771) stellte sie folgendes fest: Leitet man CO_2 5 Stdn. in eine sd. äth. Lsg. von 23,1 g Bromkampfer und 2,4 g Mg ein, so lassen sich durch NaOH 5,2 g *Kampfocarbonsäure* (VII.) ausschütteln, während im Ä. *Kampfer* u. *Dikampfer* gel. bleiben. — Leitet man schon während der Rk. zwischen dem Bromkampfer und Mg CO_2 ein, so verzögert sich die Umsetzung, aber die Ausbeute an S. erhöht sich auf Kosten des Dikampfers um 11%. — Im ersteren Fall spielen sich nebeneinander die Prozesse:



und

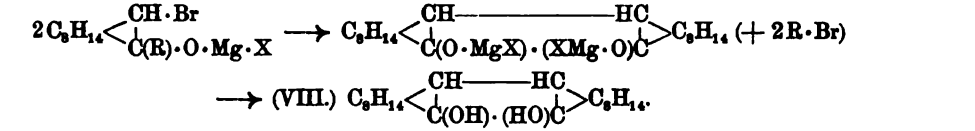


ab, während bei frühzeitigem Einleiten von CO_2 der Magnesiumkampfer wie folgt reagiert:

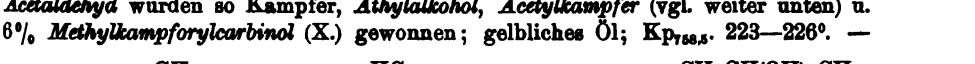


Gegen *Alkylhalogenide* verhalten sich fertiger Magnesium- oder Brommagnesiumkampfer indifferent; läfst man aber 1 Atomgew. Mg auf äquimolekulare Mengen Bromkampfer und Alkylhalogenid in Ä. einwirken, so tritt lebhafte Umsetzung ein unter B. von *Dikampferpinakon* (VIII.) und Alkylbromid. Die Ausbeute an Verb. VIII. betrug bei Methyljodid 100%, bei Äthyl- und Propyljodid 84%, bei Isoamylbromid 60% u. bei Benzylchlorid 50% (neben *Dibenzyl*) des Bromkampfers; gleichzeitig entstand Kampfer, und zwar um so mehr, je gröfser die Alkylgruppe des

Halogenids war. — Das Dikampferpinakon kristallisiert aus 70%ig. A. in sternförmig gruppierten Nadeln, aus absol. A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf. in flachprismatischen Nadeln, aus sehr verd. Lg.-Lsg. in gezwirnten Nadeln oder grofsen, sechsseitigen Platten; F. 151°; nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Bei dieser Reaktion scheinen sich primär Verbb. $R \cdot Mg \cdot X + n(C_2H_5)_2O$ zu bilden, die dann, wie es ZELINSKY für die cyklischen Ketone nachgewiesen hat, den Bromkampfer wie folgt weiter verändern:



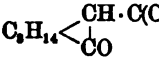
Dem entspricht, dafs aus zunächst dargestellten $CH_3 \cdot MgJ$ und $C_2H_5 \cdot MgJ$ mit Bromkampfer in Ä. die gleichen Prodd. wie oben gewonnen wurden; allerdings war hier die Ausbeute an Dikampferpinakon gering, weil gleichzeitig grofse Mengen Kampfer auftraten. — Mit *Allyljodid* bildete sich unter Entw. unangenehm riechender, die Schleimhäute stark angreifender Gase, ein grünliches, aromatisches Öl (Kp_{11}. 125°), das sich mit Wasserdämpfen verflüchtigte. — *Brombensol* gab, neben viel Kampfer und Diphenyl, eine *Verb.* $C_{32}H_{42}O_2$ (IX.); würfelförmige Prismenaggregate aus Lg.; F. 176°. — *Aldehyde* wirken auf die Rk.-Prodd. aus Bromkampfer u. Mg sehr lebhaft unter B. von Acylkampfern (und Kampfer) ein, wobei sie gleichzeitig zum A. reduziert werden; die erwarteten sekundären Carbinole wurden teils nur in geringen Quantitäten, teils auch gar nicht beobachtet. — Mit *Acetaldehyd* wurden so Kampfer, *Äthylalkohol*, *Acetylkampfer* (vgl. weiter unten) u. 6% *Methylkampforylcarbinol* (X.) gewonnen; gelbliches Öl; $Kp_{758,5}$. 223—226°. —

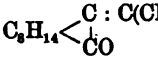


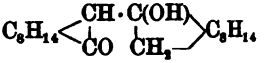
Der *Benzaldehyd* ergab, neben Kampfer u. *Bensylalkohol*, den schon von FORSTER (J. Chem. Soc. London **79**. 987; **83**. 98; C. **1901**. II. 585; **1903**. I. 458) beschriebenen *Bensoylkampfer*, $C_{17}H_{20}O_2$; durchsichtige, rhombische Platten und Prismen aus Lg.; prismatische Säulen aus 80%ig. A.; F. 88°; kaum flüchtig mit Wasserdampf; unl. in Soda, in NaOH viel schwerer l. als der Acetylkampfer; färbt sich mit $FeCl_3$ rot, dann violett, blau und schliefslich grün.

Bei der Einw. von *Aceton* auf die Rk.-Prodd. aus Bromkampfer u. Mg in Ä. entstehen keine alkalil. Stoffe; mit den Wasserdämpfen geben 15—20% Kampfer, sowie 5—10% eines aromatisch riechenden, in Eis erstarrenden Öles über, das sich bei wiederholter Dest. zers. Der Rückstand besteht aus *Dimethylkampforylcarbinol* (XI.). Ausbeute: 75—80%. Prismenaggregate aus Lg.; F. 88°; Kp. 210—215° fast ohne Zers.; ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf., schwerer in Lg. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3910; C. **1903**. I. 29); geht durch Kochen mit 20%iger H_2SO_4 oder Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 100° in den *Dimethylmethylenkampfer* (XII.) über, ein aromatisch riechendes Öl vom Kp_{758}. 200—204°. — *Methylpropylketon* liefert analog 75—79% *Methylpropylkampforylcarbinol*, ein schweres Öl, das bei der Dest. (Kp_{10}. 45°, $Kp_{756,7}$ 90°) sich unter Verlust von $1H_2O$ zu *Methylpropylmethylenkampfer*, $C_{15}H_{24}O$, anhydrisiert. Angenehm riechendes Öl; Kp_{10}. 158—163°, Kp_{756}. 253—260°. — Mit *Bensophenon* wurden Kampfer, 5% einer mit Wasserdampf flüchtigen, ungesättigten, festen Substanz und 70% *Diphenylkamphorylcarbinol* gewonnen; durchsichtige Würfel aus niedrigsd. Lg.; F. 122,5°. — Fügt man das Benzophenon von Anfang an hinzu, so sinkt die Ausbeute an Carbinol auf 48%, der rotgefärbte Ä. enthält eine blutrote Mg-Verb. des Benzophenons, u. es bilden sich grofse Mengen von in Lg. unl., bei

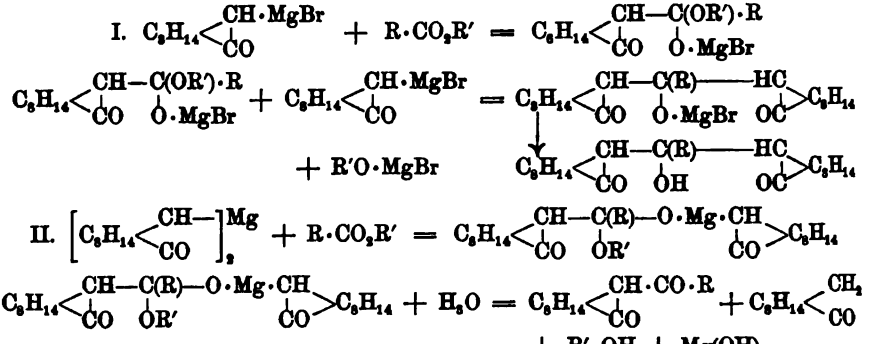
184° schm. *Benzpinakon*, $C_{26}H_{22}O_2$. — Bei mehrtägiger Einw. von Kampfer bleibt der Magnesiumkampfer unverändert, während der Brommagnesiumkampfer 28% des *Carbinols* (XIII.) ergibt. Flach prismatische Nadeln aus Lg.; F. 160°; l. in Ä., A.,

XI. 

XII. 

XIII. 

Bzl., Lg.; entsteht in etwas größerer Menge auch aus Bromkampfer, Kampfer und Mg in Xylol. — Die *Ester einbasischer SS.* reagieren mit den Mg-Derivaten des Kampfers nach folgenden Gleichungen:



Hierbei betragen die Ausbeuten durchschnittlich an Carbinol + dessen Wasserabspaltungsprod. 55%, an Diketon 10%, an Kampfer 35%; läßt man die Rk. zwischen 1 Mol. $C_{10}H_{15}OBr$ u. 1 Atom Mg in Ä. sich bei Ggw. von 1 Mol. Säureester vollziehen, so erhält man weniger (23%) Carbinol + dessen Anhydroprod., dagegen mehr (37%) Diketon und Kampfer (+ Harz = 40%). — Mit *Ameisensäureamylester* bildete sich ein aus Mg-, bezw. BrMg-Verbb. des *Oxymethylenkampfers* bestehender Nd.; das *Dikampforylcarbinol*, $(C_{10}H_{15}O)_2CH \cdot OH$, ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl, trat dagegen nur in kleiner Menge auf. — Mit *Essigester* verlief die Rk. sehr glatt; das *Methyldicampforylcarbinol*, $(C_{10}H_{15}O)_2C(CH_3) \cdot OH$, kristallisiert aus 70%ig. A. oder Lg. in eigentümlich gezwirnten, säulenförmigen Aggregaten vom F. 148 bis 149°; die Mutterlaugen enthielten eine bei 90—95° schm. Verb., die wahrscheinlich der Äther $(C_{10}H_{15}O)_2C(CH_3) \cdot O \cdot (CH_3)C(C_{10}H_{15}O)_2$ war. — In der tiefgelben Alkalilsg. fand sich der schon weiter oben erwähnte *Acetylkampfer*, $C_{12}H_{18}O_3$; hygroskopisches Öl, das sich am Licht rasch gelb färbt; Kp_{11}. 127°; geht bei längerem Aufbewahren in eine amorphe M. über, die der gleichartigen Modifikation des Oxymethylenkampfers sehr ähnlich ist; noch nicht destillierter Acetylkampfer wird an der Luft zähe und scheidet allmählich Blättchen ab, die bei 123—127° schm. und sich mit $FeCl_3$ nicht färben. — Der Acetylkampfer ist eine ziemlich starke S. und wird aus alkal. Lsg. von CO_2 nur partiell gefällt. — Na-Salz. Gelatinöse M. — Ba-Salz. Kristallin. Pulver. — Cu-Salz, $(C_{12}H_{17}O_3)_2Cu$. Dunkelgrüne, monokline, stark pleochroitische Tafeln aus niedrigsd. Lg. — Oxim, $C_{12}H_{19}O_3N$. Glänzende, sehr dünne Nadeln; F. 164°; die alkoh. Lsg. wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt. — Bei mehrtägiger Einw. von konz. wss. Ammoniak geht der Acetylkampfer in eine gut kristallisierte *Verb.* $C_{12}H_{19}ON$ über. — Bei Verwendung von *Essigsäureamylester* war die Ausbeute an Acetylkampfer geringer. — Mit *Propionsäureester* entstanden das leicht W. verlierende *Äthylkampforylcarbinol*, $(C_{10}H_{15}O)C(C_2H_5) \cdot OH$ (F. 158—160°), u. 37% *Propionylkampfer*, $C_{13}H_{20}O_3$; Öl; Kp_{11}. 138,5°; wird rascher amorph als das Acetylderivat; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. intensiv rot, dann violett

und schliefslich tief blau. — Cu-Salz, $(C_{13}H_{19}O_2)_2Cu$. Dunkelgrünes, dickes Öl, das langsam Kristalle absetzt. — Das bei der Einw. des *Buttersäureesters* sich bildende Carbinol war mit viel Harz vermischt und liefs sich nicht völlig reinigen. — Der *Butyrylkampfer*, $C_{14}H_{22}O_2$, ist, wie auch schon die Propionylverb., in Natronlauge weit schwieriger l. als Acetylkampfer, der weitaus gröfsere Teil desselben wird deshalb erst nach der Wasserdampfdest. aus dem Kondensat gewonnen; Öl; Kp_{12}. 146°; färbt sich an der Luft langsamer gelb und erhärtet viel schwerer als die niederen Homologen; $FeCl_3$-Rk.: kirschrot-violett-blauviolett. — Von den *Benzoesäureestern* reagiert die Methylverb. am glattesten; die Ausbeute an *Benzoylkampfer* (vgl. weiter oben) beträgt hier 39%. — Gleichzeitig entsteht das Carbinol $(C_{10}H_{15}O)_2C(C_6H_5)\cdot OH$, das man jedoch besser mit Hilfe von Benzoylchlorid (siehe unten) darstellt.

Die durch Einw. von Aldehyden u. Säureester gewonnenen Acylkampfer hält die Verfasserin für die wirklichen β-Diketone, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CO\cdot R\\ CO\end{matrix}$; dieselben Verbb. entstehen auch bei der Umsetzung der Mg-Verbb. des Kampfers mit *Säurechloriden* und *-anhydriden*. — *Acetylchlorid* liefs, neben Kampfer und Essigsäure, 1,5—2,5% Acetylkampfer und eine weifse, kristallin. Substanz entstehen, die wahrscheinlich Methyldikampforylcarbinol war. — *Acetylbromid* ergab ein ähnliches Resultat, doch war das Prod. noch stärker als beim Chlorid verharzt. — *Benzoylchlorid* lieferte, aufser Kampfer, 3—4% Benzoylkampfer und 55—60% des sehr kristallisationsfähigen *Phenyldikamphorylcarbinols*, $C_{27}H_{36}O_3$. Schuppen aus verd. A.; Prismenaggregate aus 96%ig. A.; grofse Tetraeder aus verdunstendem Lg.; F. 155—156°; ll., aufser in Lg. — *Acetanhydrid* gab 5—6,5% Acetylkampfer, ferner Kampfer, 57% eines mit Dampf flüchtigen, ll. Öles (Kp_{11}. 143—146°), u. eine nicht flüchtige M., welche das mit Essigester (vgl. weiter oben) gewonnene Carbinol, sowie dessen Anhydroderivat zu enthalten schien. — *Benzoesäureanhydrid* lieferte, neben Kampfer und etwas Benzoesäure, ca. 6% Benzoylkampfer und eine nicht dampfflüchtige Verb., die aus 90%ig. A. in langen, bei 146° schmelzenden Nadeln kristallisierte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2608—42. 25/7. [9/6.] Helsingfors. Lab. von ASCHAN.)

STELZNER.

I. W. Brandel, *Öl von Monarda didyma*. Das in einer Ausbeute von nur 0,3% durch Dampfdest. des trocknen Krautes von Monarda didyma L. gewonnene Öl besafs eine hellrötlichbraune Farbe und einen ziemlich süfslichen, balsamähnlichen Geruch, D^{20}. 0,902, dreht die Ebene des polarisierten Lichtes um etwa 10° nach links, enthält weder Thymol, noch Carvakrol. Die aus 100 Pfund Kraut erhaltenen 14 ccm Öl reichten für eine chemische Unters. nicht aus. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Pharmaceut. Review **21**. 109—11. März.) DÜSTERBEHN.

J. J. Beck, *Öl der Corolla von Monarda fistulosa*. Vf. gewann aus den getrockneten Blumenblättern von Monarda fistulosa zu 2,71% ein dunkelrotbraunes Öl, D. 0,9586, welches gröfsere Mengen von Carvakrol u. dessen Oxydationsprodd. enthielt. Obgleich die erhaltene Menge Öl (9,24 g) nur sehr gering war und der Nachweis von Thymochinon und Thymohydrochinon in demselben nicht erbracht werden konnte, ist die Farbe des Öles, das dem aus der ganzen Pflanze, einschliefslich des purpurfarbenen Stengels gewonnenen an Intensität der Färbung nicht nachsteht, mit grofser Wahrscheinlichkeit ebenfalls einer Carvakrollsg. von Thymochinhydron zuzuschreiben. (Pharmaceut. Review **21**. 111—13. März.) DÜSTERB.

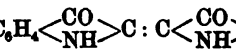
I. W. Brandel, *Öl der Blätter von Monarda fistulosa*. Bei dem Vers., den Farbstoff aus den Stengeln mittels A. zu extrahieren, erhielt Vf. einen farblosen Auszug. Dieses Verhalten des Farbstoffes fand erst durch die Auffindung des

Thymochinons in dem Öl der ganzen Pflanze und die Aufstellung der Chinhydronhypothese (vgl. vorst. Ref.) seine Erklärung. Das Öl aus den grünen Blättern allein war nahezu farblos; D^{30}. 0,9241, α = —0,9°. (Pharmaceut. Review **21**. 113—14. März.) DÜSTERBEHN.

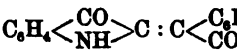
Fr. Lühn, *Malabar-Kino.* Ein von der Indian Section des Imperial Institute, London bezogenes echtes Malabar-Kino war in h. W., A., Holzgeist und wasserhaltigem Aceton zu über 99%, in wasserfreiem Aceton nur teilweise (32,48, 30,08%) l., verlor bei 105° 15,90% an Gewicht und hinterliefs 0,9% Asche. Kinoin konnte Vf. nicht nachweisen (vgl. WHITE, Pharm. Journ. [4] **16**. 676; C. **1903**. I. 1413). Die Verss., die Kinogerbsäure kristallisiert zu erhalten, schlugen fehl. Durch mehrstündige Einw. von Essigsäureanhydrid erhielt Vf. ein in A. unl., in Eg. u. Aceton l., hellbraunes Pulver. (Pharm. Ztg. **48**. 593. 25/7. London.) DÜSTERBEHN.

Fritz Frank u. **Ed. Marckwald**, *Jahresbericht über wissenschaftliche Arbeiten aus dem Kautschuk- und Guttaperchagebiet.* In diesem Rückblick bezeichnen Vff. bei weiterer gleich energischer Arbeit eine Lösung der Kautschuksynthese nicht mehr als so unerfüllbar, wie es noch vor etwa $1^1/_2$ Jahren schien. (Gummi-, Guttapercha-, Asbest- und Celluloid-Zeitung **1903**; Sep. v. d. Vffn. 6 SS.) ROTH.

L. Maillard, *Über die Konstitution der Indigofarbstoffe.* Die Arbeiten von VAUBEL und diejenigen des Vfs. (S. 248) haben gezeigt, dafs die beiden Farbstoffe des Indigos, das Indigotin und Indirubin, nicht die Formel $C_{16}H_{10}O_2N_2$, sondern die verdoppelte Formel $C_{32}H_{20}O_4N_4$ besitzen. Die diesen beiden Verbb. bisher auf Grund der Arbeiten von v. BAEYER und dessen Schülern zugeschriebenen Konstitutionsformeln:



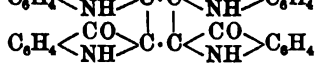
Indigotin.



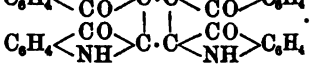
Indirubin.

stehen daher mit den Tatsachen nicht mehr im Einklang, und es fragt sich, welche Konstitution den isomeren Verbb. $C_{32}H_{20}O_4N_4$ zuzuerteilen ist. Um alle zur Zeit bekannten Tatsachen zu erklären, genügt es, einen einzigen Körper der Formel $C_{16}H_{10}O_2N_2$, das Hemiindigotin, anzunehmen, das bei der Verdopplung des Mol. nur 2 Isomere C_{32}, die dem Indigotin und Indirubin entsprechen würden, liefern kann. Gibt man dem Hemiindigotin die von BAEYER dem Indigotin zuerteilte Formel (s. oben) und verdoppelt dieselbe, so erhält man, je nachdem ob das zweite Mol. seine Gruppen denen des ersteren Mol. parallel anordnet oder nicht, die Formel I. oder II.:

I.



II.



Die Annahme zweier Körper $C_{16}H_{10}O_2N_2$ macht die Existenz von wenigstens 9 Verbb. $C_{32}H_{20}O_4N_4$ möglich, während nur 2 bekannt sind. Die Theorie der 2 Isatinindogenine fordert weiter, dafs ein Teil des Indoxyls zuvor peroxydiert wird, während der andere Teil unverändert bleiben mufs u. dafs schliefslich der Pyrrolkern beim Übergang des Indigotins in Indirubin seinen Platz wechselt. Da das Indigotin die gleiche Farbe wie das Hemiindigotin besitzt, kommt ihm wahrscheinlich die s. Formel I. zu. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 756—61. 20/7.) DÜSTERB.

P. Freundler, *Über den Benzol-o-azobenzylalkohol und über seine Umwandlung in Phenylindazol.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1903**. I.

1416.) Nachzutragen ist folgendes. Derivate des Phenylindazols: Sulfat, Blättchen, swl. in verd. H_2SO_4, zers. sich mit W. — Chloroplatinat, $(C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, orangegelbes, swl. Kristallpulver, F. 187—188° unter Zers. (nicht wie PAAL angibt, 170°). — Jodmethylat, $C_{13}H_{10}N_2 \cdot CH_3J$, weifse Prismen aus Methylalkohol, F. 211° unter Zers. (nicht 188—189°, wie PAAL angibt). — Pikrat, $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 93—94°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 742—47. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Bouchetal de la Roche, *Über die Piperidinphenylurethane.* (Vergl. C. **1902**. II. 66 und **1903**. I. 1362.) Die nachstehend beschriebenen Verbb. wurden gleichfalls nach dem Verf. von CAZENEUVE und MOREAU (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 80; C. **98**. I. 257) dargestellt. — *Piperidintrichlorphenylurethan*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot OC_6H_2Cl_3$, farblose Kristalle, F. 75°, Kp_{25}. 227°, zers. sich beim Erhitzen unter n. Druck, unl. in W., l. in A., Chlf., Bzl., Ä., wl. in Lg. — *Piperidin-o-bromphenylurethan*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot OC_6H_4Br$, farblose Kristalle, F. 63°, l. in Lg., Chlf., Ä., Bzl., ll. in A. — *Piperidin-p-bromphenylurethan*, farblose Kristalle, F. 66—67°, Kp_{22}. 245°, l. in A., Ä., Lg. und Bzl. — *Piperidintribromphenylurethan*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot OC_6H_2Br_3$, F. 60—61°, Kp_{40}. 218°, l. in A., Ä., Lg., Bzl., Chlf. — *Piperidin-o-nitrophenylurethan*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot OC_6H_4NO_2$, farblose Kristalle, F. 77°, Kp_{21}. 226—227° unter geringer Zers., l. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in Lg. — *Piperidin-p-nitrophenylurethan*, gelbliche Blättchen, F. 94—95°, Kp_{22}. 272°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg. — *Piperidin-3-brom-1,4-kresylurethan*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot OC_6H_3(CH_3)Br$, farblose Kristalle, F. 75—76°, Kp_{24}. 262°.

Bei der Einw. von Brom mit und ohne Lösungsmittel auf die Piperidinphenylurethane entsteht gröfstenteils Tribromphenol und Piperidinbromhydrat. Wss. Ätzalkalien verseifen die Urethane erst in der Hitze, alkoh. Laugen bereits in der Kälte in Phenol, CO_2 u. Piperidin. Aromatische Basen, wie Anilin, Toluidin etc., reagieren erst im Rohr bei 250° unter Spaltung des Urethanmol. Konz. H_2SO_4 löst die Urethane in der Kälte unzers. auf, bei 40° entsteht unter CO_2-Entw. die entsprechende Phenolsulfosäure (beim Piperidinpentachlorphenylurethan entsteht Pentachlorphenol) und Piperidinsulfat. HNO_3 (D. 1,40) oxydiert die Urethane in der Kälte langsam, bei 40° in heftiger Rk. unter Entw. von CO_2 und nitrosen Dämpfen. Durch Reduktionsmittel, wie Sn und HCl, Fe und Essigsäure, werden die Urethane nicht angegriffen, mit Ausnahme der Nitrosubstitutionsprodd., die in Amidophenol und Piperidin verwandelt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 752—56. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

J. Klimont, *Über die Zusammensetzung von Oleum stillingiae.* Eine Unters. des Fettes von Stillingia sebifera ergab, dafs dasselbe kein flüssiges Ölsäureglycerid, wohl aber erhebliche Mengen eines gemischten Glycerids, nämlich *Dipalmitinölsäureglycerid*, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2(C_{18}H_{33}O_2)$, enthält; dasselbe schm. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton bei 29,2°. (Monatshefte f. Chemie **24**. 408—12. 31/7. [7/5.*].) HENLE.

Rudolf Müller, *Über die vermeintlichen Oxalatkristalle im Safran.* Aus den vom Vf. mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, dafs den Safrannarben oxalsaurer Kalk fehlt. Die chemische Natur der auf Zusatz von H_2SO_4 nicht sehr zahlreich und auch keineswegs konstant auftretenden Kristallnädelchen konnte Vf. nicht feststellen. Bestehen dieselben aus Calciumsulfat, so mufs das Ca, da es an Oxal-

säure nicht gebunden ist, in Form eines anderen, in HCl unl. Salzes vorhanden sein. (Z. Österr. Apoth.-V. **41**. 823—26. 18/7. Graz. Pharmak. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

Ugo Brizi, *Über die Veränderungen angebauter Pflanzen durch die hauptsächlichsten Rauchgase von Fabriken.* Dieses Problem ist in Italien noch verhältnismäfsig sehr wenig behandelt worden, und geht Vf. in seiner von dem R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere preisgekrönten zusammenfassenden Abhandlung zunächst kurz auf die vorhandene Literatur ein. Die umfangreiche, auf eigene Beobachtungen und Unterss. sich stützende Arbeit, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden mufs, zerfällt in folgende Unterabteilungen. I. Allgemeine Betrachtungen. In diesen schildert Vf. zunächst kurz die industriellen Verhältnisse Italiens zum Unterschied von den deutschen u. englischen, sowie die Hauptbestandteile der Rauchgase u. die Art u. Weise ihrer Schädigung. II. Einw. der schwefligsauren Dämpfe auf die Pflanzen. III. Einw. von HCl auf die Pflanzen. IV. Einw. der in den Rauchgasen enthaltenen Metalldämpfe. V. Einw. der Rauchgase von Perphosphat- und von H_2SO_4-Fabriken. VI. Einw. des Rauches von Steinkohle. VII. Einfluſs von Leuchtgasanlagen. VIII. Betrachtungen und Verss. über die Art und Weise, den Rauchgasenschäden vorzubeugen und sie zu mindern und IX. Hauptsächliche Folgerungen. In diesen hebt Vf. zunächst hervor, daſs die Hauptveränderungen, welche die Kulturpflanzen durch Rauchgase erleiden, denjenigen Bestandteilen derselben zuzuschreiben sind, die in Rauchgasen fast nie fehlen und meist in ihnen in wirklich schädlichen Mengen enthalten sind, und denen gegenüber die anderen schädlichen Bestandteile weit zurückstehen. Die in Betracht kommenden Bestandteile sind: *Schwefligsäureanhydrid, schweflige Säure, Schwefelsäure* u. *Salzsäure.* Die durch diese Gase hervorgebrachten Veränderungen lassen sich besonders an den Pflanzenblättern durch die äuſseren anatomischen u. histologischen Charaktere unter Zuhilfenahme der chemischen Analyse nachweisen. Auf die Wurzeln sind die Rauchgase ohne schädliche Wirkung, abgesehen von der vom Vf. besonders studierten Einw. des Leuchtgases und des *Acetylens*, bei der die im Boden hervorgebrachten Veränderungen allerdings nicht sehr deutlich charakterisiert sind, aber doch an den Nebenumständen zweifellos erkannt werden können. Die chemische Unters. mufs immer eine vergleichende sein, aber bei der Beurteilung der Ergebnisse derselben, selbst wenn gewisse in den gesunden Pflanzen fehlende, bezw. in diesen nur in geringer Menge vorhandene Bestandteile in gröſseren Mengen in den verdächtigten Pflanzen aufgefunden werden, ist eine gewisse Vorsicht geboten. Erst das morphologische Studium der Pflanzen und besonders die Prüfung u. Mkr. wird erkennen lassen, ob es sich um Rauchverletzungen oder um parasitäre Krankheiten handelt. Auf diesem Wege lassen sich auch die den verschiedenen Gasen (SO_2, H_2SO_3, H_2SO_4, HCl) zuzuschreibenden Veränderungen ziemlich deutlich voneinander scheiden, wie Vf. näher angibt. Die Vorbeugungsmaſsregeln gegen Rauchschäden werden sich auf die Beseitigung oder Verminderung der in den Rauchgasen enthaltenen schädlichen Bestandteile durch Vervollkommnung der Kondensations- und Absorptionsmethoden erstrecken. Handelt es sich nur um den Rauch von Steinkohlen, wird man möglichst Kohlen mit geringem Gehalt an Schwefel u. Sulfiden bevorzugen, vor allem aber immer mehr die Steinkohlen durch die Energie von Wasserfällen zu ersetzen suchen. (Staz. sperim. agrar. ital. **36**. 279—384. [1/4. 1902.] Univ.-Inst. Rom.) ROTH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

P. Pick, *Margarinebutter- und Schmelzmargarine-Parfums.* Die unter dieser Bezeichnung im Handel befindlichen chemischen Substanzen sollen, den betreffenden Margarineprodd. zugesetzt, denselben das Aroma der Naturbutter oder des Butterschmalzes, auch Rindsschmalz genannt, verleihen. Das Problem kann für die Margarinebutter noch nicht als gelöst bezeichnet werden. Vf. bespricht zunächst die häufigsten Ursachen des schlechten Geschmacks der Margarinebutter u. die verschiedenen Methoden zur Besserung, bezw. Verdeckung desselben, von denen sich die wenigsten in der Praxis eingebürgert haben. Die Schmalzparfums werden dagegen in der Margarineindustrie in grofsen Quantitäten verwendet. Vf. schildert die in Betracht kommende Rohware und die empfohlenen Parfums, inbesondere hat Vf. selbst mit dem Präparat „*Margol*" von J. GALATZER gute Erfahrungen gemacht. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 175—78. August.) ROTH.

Enrico Rimini, *Über einige Konserven von Fischrogen.* Die folgende Tabelle enthält das Mittel der vom Vf. bei der Analyse verschiedener Fischrogen gefundenen Zahlen:

	Wasser	Fett	Extraktivstoffe	Mineralsubstanzen	NaCl	Gesamt-N	Eiweifs-N	Protein-N × 6,25	Acidität, ber. als Ölsäure
Russischer gepreſster Kaviar	35,424	16,453	5,278	8,577	6,11	5,589	5,518	34,49	4,685
Russischer Kaviar	43,281	16,557	4,134	8,859	6,706	4,645	4,352	27,197	3,132
Deutscher Kaviar	44,253	14,667	3,789	10,820	8,716	4,485	4,260	26,628	4,230
Italienischer Kaviar . . .	41,633	16,433	3,785	11,925	9,529	4,510	4,297	26,450	2,879
Roter Kaviar	45,371	18,753	4,739	3,551	1,337	4,425	4,315	26,966	0,631
Meeraescherogen	16,506	28,045	9,227	4,818	1,208	7,278	6,603	41,269	3,944
Thunfischrogen	34,719	17,970	5,779	13,670	11,089	5,162	4,534	28,340	6,950
Kabeljaurogen	70,360	1,814	2,363	2,056	0,120	4,008	3,837	23,983	1,165

Bei der Beschreibung der benutzten Analysenmethoden weist Vf. darauf hin, dafs er weit mehr und ein viel helleres Fett nach dem Trocknen im Vakuum, wie im Luftbade erhielt. Bei der Beurteilung eines Kaviars wird man zunächst auf die organoleptischen Charaktere desselben, ferner auf starke Alkalität und freie Acidität, auf Gärungs- und Fäulniserscheinungen etc. zu achten haben, doch wird man sich z. B. bezüglich des Gehaltes an freiem NH_3 bei beginnender Zers. nicht mit einem qualitativen Nachweis begnügen dürfen, weiter wird sich die quantitative Analyse zweckmäfsig auf den Gehalt an NaCl, Extraktstoffen und freien SS. erstrecken. Die Aciditätsgrenze für unverdorbenen Kaviar setzt Vf. auf 6%, berechnet als Ölsäure. (Staz. sperim. agrar. ital. **36**. 249—78. [28/3.] Rom. Lab. chim. della Sanità.) ROTH.

C. Hartwich und **N. Simon**, *Beiträge zur Kenntnis des Rauchopiums und der beim Opiumrauchen wirksamen Stoffe.* Vff. berichten über eine Reihe von Unterss. des chinesischen Rauchopiums, des sog. *Tschandu*. Die Unterss. betrafen Muster von fertigem Rauchopium aus China, Java u. San Francisco, ferner von Rohopium und Rauchopium in sämtlichen Stadien der Verarbeitung aus der Opiumfaktorei in Hongkong und schliefslich von aus türkischem und indischem Opium unter Be-

nutzung der Originalgerätschaften selbst dargestelltem Rauchopium. An die Mitteilungen über Herst. und Unters. des Tschandu schliefsen sich an solche über die Methode zur Best. der Gesamtalkaloide und des Morphins, über den Nachweis der übrigen Alkaloide, über Verfälschungen des Rauchopiums, über die beim Opiumrauchen entstehenden Prodd. u. über verschiedene Stoffe, die man in China gegen die Folgen des Opiumgenusses und zu Entziehungskuren anwendet. Hinsichtlich der Veränderungen, die das Opium bei der Herst. des Tschandu erleidet, ergeben sich folgende Schlüsse: Geknetetes Opium zeigt noch dieselbe Zus., wie das Rohmaterial; der anscheinend etwas höhere Alkaloidgehalt ist auf Rechnung des geringeren Wassergehalts im gekneteten Opium zu setzen. Bei der Röstung findet weitgehende Zers. statt. Das Morphin wird relativ wenig verändert, das Narkotin schon mehr; Kodeïn, Papaverin und Narceïn lassen sich nach dem Rösten nicht mehr, Thebain bisweilen noch spurenweise nachweisen. Beim Behandeln des Röstkuchens mit W. bleiben die Zersetzungsprodd. u. das freie Narkotin ungel. zurück; in Lsg. gehen von den Alkaloiden im wesentlichen nur Morphin und ein Teil des Narkotins. Die Fermentation ist nach den Verss. der Vff. ohne wesentlichen Einfluſs, wenigstens auf den Morphingehalt, indessen fielen die Verss. nicht zufriedenstellend aus. Da beim Ausziehen der gerösteten Opiumkuchen mit W. rund 50% unl. Rückstand bleiben und beim Rösten selbst 17,8% vernichtet werden, ist der Alkaloidgehalt des Tschandu trotz des bei seiner Herst. eintretenden Verlustes nicht wesentlich niedriger, als der des Rohmaterials. Der Gehalt des Tschandu an Morphin ist ein relativ hoher, da die anderen Alkaloide gröſstenteils zers. werden oder ungel. bleiben. — Bezüglich der beim Rauchen des Tschandu wirkenden Stoffe sind Vff. zu dem Schluſs gekommen, daſs dem Morphin eine Wirkung nicht zuerkannt werden kann, daſs dieselbe vielmehr den Prodd. der trocknen Dest., Pyrrol, Pyridin, Aceton etc., zugeschrieben werden muſs. — Wegen der Einzelheiten sei auf das Original u. die Diss. von N. SIMON (Zürich 1903) verwiesen. (Apoth.-Ztg. **18**. 505—8. 22/7. 512—14. 25/7. Zürich. Pharm. Abt. d. Eidgen. Polytechn.) DÜSTERB.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Alkoholcellit*, eine alkoh. Lsg. des von den Elberfelder Farbenfabriken dargestellten *Protocellits*, ist fester, 60%ig. Spiritus und dient zur Herst. von Alkoholdauerverbänden. — *Bismutum colloidale* ist nach Angabe der Fabrik, KALLE & Co. in Bibrich, eine Verb. des lysalbin- und protalbinsauren Na mit Wismutmetahydroxyd; es enthält 20% Bi, D. 1,61, l. in k. und h. W. Die Lsgg. bis zu 25% sind gelbrote, schwach opalisierende, geschmacklose Fll., während die konzentrierteren Lsgg. (bis zu 50%) sirupbis gallertartige Konsistenz zeigen. Die 10%ig. Lsgg. werden durch Zn, Sn, Fe und Pb nicht gefällt, eine 50%ig. Lsg. wird durch H_2S nur schwarzbraun gefärbt. Dargestellt wird das *kolloidale Wismut* in der Weise, daſs man in verd. h. Natronlauge Eiereiweiſs löst, die Lsg. dialysiert, mit einer Lsg. von salpetersaurem Bi in Glycerin versetzt, Natronlauge zugibt, dialysiert und im Vakuum unterhalb 60° zur Trockne dampft. — *Duralcol* sind Alkoholverbände. — *Hirudin*, nicht Herudin (S. 216). — *Salibromin* ist Dibromsalicylsäuremethylester, weiſses, in W. unl. Pulver von schwachem Geruch. — *Uropuraltabletten* heiſsen jetzt die C. **1902**. II. 1272 genannten Uropurintabletten. (Pharm. Ztg. **48**. 594. 25/7.) DÜSTERBEHN.

Luigi Borri, *Über die Bestimmung des Grades der Reinheit des käuflichen Jodoforms.* Das Verf. von GRESHOFF (Journ. de Ph. et Ch. [5] **16**. 317) ist nach Vf. kaum genau bei Best. von Jodoformpulver, wie es gewöhnlich in Apotheken zur

Unters. gelangt. Vf. empfiehlt in diesem Falle statt wss. alkoh. $AgNO_3$ zu verwenden, da dadurch Verluste vermieden werden, zuvor ist aber auf die Ggw. von ll. oder unl. Halogensalzen zu prüfen. (Boll. Chim. Farm. **42**. 449—54. Juli 1903. Arezzo. Chem. Lab. K. Techn. Inst.) ROTH.

Ed. Schaer, *Über die Verwendung des Chloralhydrats bei Drogen- u. Nahrungsmittelprüfungen, toxikologisch-chemischen Untersuchungen und technischen Expertisen.* Über diesen Gegenstand ist bereits aus der Diss. von R. MAUCH (Arch. der Pharm. **240**. 113 u. 166; C. **1902**. I. 946 u. 1199) berichtet worden. — Bemerkt sei noch, daſs der *Blutfarbstoff* in 60—80%ig. wss. Chloralhydratlsg. ll. ist u. sich auf diese Weise selbst aus sehr alten Blutflecken ohne Schwierigkeiten extrahieren läſst, und daſs einige Tinten, z. B. Gallustinte, ebenso echte, chinesische Tusche u. Druckerschwärze von 80%ig. wss. Chloralhydratlsg. nicht gel. werden, während die Mehrzahl andersfarbiger Tinten leicht und vollständig l. ist. (Pharm. Post **36**. 426—28. 19/7. Straſsburg i. E. Vortrag auf d. V. Intern. Kongreſs f. angew. Chem. in Berlin.) DÜSTERBEHN.

K. Friedrich, *Silber im Cyankalium des Handels.* In einer Probe Kalium cyanatum puriss. pro analysi der Firma MERCK-Darmstadt wurde bei einer Einwage von 44 g Substanz 0,53 mg Silber erhalten. Dies entspricht bei einer Einwage von 44 g einem Silbergehalte des Cyankaliums von 12 g pro Tonne. In einer Probe Kalium cyanatum fusum purum der Firma DIETZ & RICHTER-Leipzig wurde auch bei 150 g Einwage Silber nicht gefunden. In der Regel wird auch der Silbergehalt der ersten Probe nicht störend sein. (Z. f. angew. Ch. **16**. 776. 11/8. Freiberg i. S. Metallurg. Lab. der Bergakademie.) WOY.

Friedrich Sperling, *Über die quantitative Bestimmung des Chinins im Chinin. ferr. citr. und Chinin. tannicum.* Die Chininbest. durch Ausschütteln der alkal. gemachten Lsgg. mit Ä. nimmt Vf. in dem nachstehend beschriebenen App. vor, der ein bequemes Abgieſsen der äth. Schicht gestattet. Das unten geschlossene Trichterrohr eines Tropftrichters ist unterhalb des möglichst weit gebohrten Hahnes birnformig erweitert und mit seinem Fuſsende in einer als Stativ dienenden Holzscheibe befestigt. Man gibt die wss. Suspension des Chinintannats, bezw. Chininferrocitrats in den App. bei geöffnetem Hahn, setzt 10 ccm Ä. zu, schüttelt um, macht mit Natronlauge stark alkal., schüttelt, läſst absetzen, schlieſst den Hahn u. gieſst die äth. Lsg. ab. Das Volumen der auszuschüttelnden, wss. Fl. muſs dem Fassungsvermögen der birnförmigen Erweiterung angepaſst sein, damit beim Schütteln mit den 10 ccm Ä. diese zum gröſsten Teil in den oberen Scheidetrichter gedrängt werden. Das Ausschütteln wird noch zweimal mit je 10 ccm Ä. wiederholt und beim letzten Male nach Trennung der Schichten der völlige Übertritt des Ä. in den Scheidetrichter durch tropfenweisen Zusatz von W. bewirkt. Der App. wird von KARL WOYTAČEK in Wien geliefert. (Z. Österr. Apoth.-V. **41**. 827—29. 18/7. Chem. Lab. d. k. k. Militärsanitätskomitees.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Arthur Müller, *Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.* FRERICHS hat (Arch. der Pharm. **241**. 47; C. **1903**. I. 735) eine neue Methode der Best. von HNO_3 im W. vorgeschlagen. Diese Methode gibt, falls wenig HNO_3 neben viel Cl vorhanden ist, zu hohe Ergebnisse. Bei einer Lsg., welche 30 mg N_2O_5 und 300 mg Cl im Liter enthielt, wurden 108,5% der wirklich vorhandenen N_2O_5 gefunden. In W. mit Alkalicarbonaten, dessen V. nicht so selten ist, würde deren Menge ent-

sprechend zu viel N_2O_5 gefunden werden, so daſs man, falls man keine Gesamtanalyse besitzt, zur Vorsicht immer die Lsg. des Trockenrückstandes mit Bariumchlorid versetzen müſste. Vf. zieht die Methode SCHULZE-TIEMANN immer noch vor. (Z. f. angew. Ch. **16**. 746—47. 4/8. Wien.) WOY.

R. Marquis, *Apparat zur Stickstoffbestimmung.* Bei diesem neuen Apparat (Fig. 16) ist das Manometer und der in seiner Form etwas abgeänderte DUPRÉ-sche App. zu einem Ganzen vereinigt; der Dreiwegehahn wird nach der Entfernung der Luft unter Hg gesetzt und so jeglicher Verlust an N verhindert. Der Apparat besteht aus einer doppelten Röhre *GBCF* von etwa 80 cm Höhe, die durch eine seitliche Röhre *H* mit dem DUPRÉTschen Apparat *JD* in Verbindung steht. Röhre *GBCF* besitzt einen Dreiwegehahn *R* und eine Abzweigung *A*, die zur Verbrennungsröhre führt. Apparat *JD*, gebildet von einer Kugel *D* von etwa 6 cm Durchmesser und einer 20 cm langen, 3 cm weiten Röhre *JD*, faſst 200—250 ccm Kalilauge zur Absorption der CO_2. Zur Ausführung einer Analyse bringt man in die Kugel *D* Hg bis etwa 1 cm über die Röhre *H*, füllt dann *JD* mit Kalilauge durch Heben der Flasche und Öffnen des Hahnes *J*, verbindet *A* durch einen Kautschukstopfen mit der Verbrennungsröhre u. evakuiert vermittelst der Röhre *E*, indem man *R* in die Stellung *1* bringt. Das Hg steigt hierbei in die Röhre *C*; sobald es stationär ist, schlieſst man *R* u. entwickelt CO_2, die durch die Röhre *H*, welche zur Regulierung des Gasstroms in der Mitte verengert ist, in die Kalilauge eintritt und dort absorbiert wird. Man evakuiert, so oft es nötig ist, um alle Luft aus dem App. zu entfernen. Sobald dies der Fall ist, bringt man *R* mit Vorsicht in die Stellung *2* und schlieſst den Hahn wieder, wenn das Hg in *RG* bis unter die Mündung von *A* gestiegen ist. Auf diese Weise bringt man den Hahn *R* unter Hg. Man führt jetzt die Verbrennung in üblicher Weise aus, wobei der N seinen Weg durch die Röhre *AGBCH* nimmt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 780—82. 20/7. Paris. Inst. f. angew. Chemie.) DÜSTERBEHN.

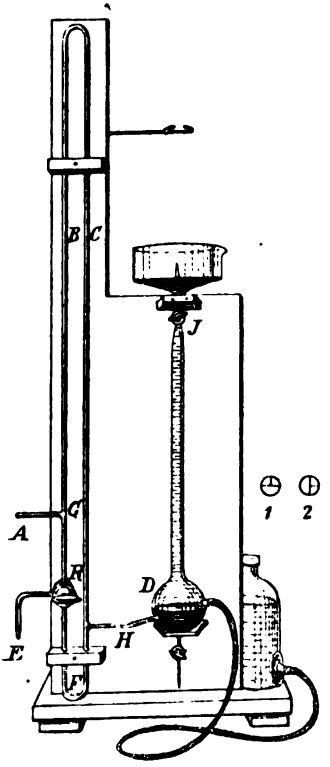


Fig. 16.

M. Dennstedt und **F. Hassler**, *Über das Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel bei der Elementaranalyse.* Obgleich sich Bleisuperoxyd bei der vereinfachten Elementaranalyse nach DENNSTEDT (Z. anal. Ch. **41**. 525; C. **1902**. II. 1340) allermeist ein sicheres und zuverlässiges Absorptionsmittel für SO_2, NO_2Cl, Br ist, versagte es manchmal in ganz unerklärlicher Weise. Vff. haben deshalb das Verhalten des PbO_2 gegen die in Frage kommenden Substanzen erneut geprüft, ferner auch das von molekularem Silber, Bleioxyd u. Mennige berücksichtigt. NO_2 wird durch

PbO_2 im Schiffchen selbst bei lebhaftem Gasstrome und unter allen Bedingungen sicher aufgenommen. Wenn gleichwohl hin und wieder das W. im $CaCl_2$-Rohre N_2O_5-Rk. gibt, so rührt das davon her, daſs ein Teil des N zunächst nur zu NO oxydiert und als solches nicht absorbiert wird. Man muſs daher stets für überschüssigen Sauerstoff sorgen. Auch SO_2 wird unter allen Umständen von PbO_2 aufgenommen. Bei der Verbrennung mit Platinquarz und O bildet sich in nicht unerheblicher Menge SO_3. Damit dieses sicher absorbiert wird, muſs der vordere Teil des Verbrennungsrohres von Anfang an heiſs gehalten werden, da die Aufnahme von SO_3 durch PbO_2 bei 300° vollständig ist.

Nach den Verss. von Zulkowsky und Lepéz (Monatshefte f. Chemie 5. 539), die Vff. bestätigen, wird beim Verbrennen halogenhaltiger, organischer Substanzen im O-Strome über Platinquarz Jod vollständig, Brom zu 95—99% und Chlor zum groſsen Teil in freiem Zustande, der Rest als HBr und HCl abgespalten. Mit Ausnahme des Jods hält PbO_2 die Halogene u. ihre SS. sicher zurück. Die Absorption von Cl und Br beginnt bei 200—220° und ist bei 260—280° vollständig. HCl und HBr werden sicher erst bei 260—280° gebunden. Cl wird unter 350° nur als ll. Chlorblei, darüber und von 450° ab vollständig als swl. Bleioxychlorid, Br u. HBr ausschlieſslich als swl. Oxybromid absorbiert. Die Temperatur des vorderen Rohrteiles ist daher nicht über 350° zu bringen. Man hält hierzu die Flamme niedriger Spaltbrenner nur so klein, daſs sie die eisernen Schienen kaum berührt, stellt auſserdem das Schiffchen 10—15 cm vom Platinquarz ab u. bringt hinter letzterem eine 5 cm lange Schicht gewöhnlichen Quarzes ein. Die Eisendächer sind von vornherein aufzusetzen. Das PbO_2 wird dann in einem Becherglase mit 25 ccm einer 20%igen chlorfreien KOH-Lsg. kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, ebenso die leeren Porzellanschiffchen behandelt, die Fll. mit dem PbO_2 in einen 250 ccm Meſscylinder auf 200 ccm gebracht, einige Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt, filtriert und in einem aliquoten Teil nach Ansäuern mit HNO_3 die Halogenfällung vorgenommen. Verss., diese Methode auf Jod zu übertragen, versagten wiederum, teils wegen unvollständiger Aufnahme, teils wegen B. von Jodaten.

Molekulares Silber absorbiert die Halogene schon gegen 200° vollständig, wobei aus den Halogenwasserstoffsäuren kein freier H abgespalten, sondern H_2O gebildet wird, so daſs Silber als Katalysator wirkt. NO_2 wird bei gewöhnlicher Temperatur als Silbernitrit festgehalten, bei etwas erhöhter aber wieder abgespalten. Etwa im Silberschiffchen vorgefundenes Nitrat rührt von N_2O_5 her, das bei der Verbrennung mit dem entstandenen H_2O gebildet wurde, es wird erst bei Rotglut wieder vollständig zers.

PbO_2 beginnt bei 290—320° unbedeutend O abzuspalten, stärker bei 350°, deutliche Rotfärbung zeigt sich erst bei 450°. PbO nimmt zwar in der Kälte viel, bei 100° nur noch Spuren von CO_2 auf, gebildetes $PbCO_3$ gibt bei 300—350° seine CO_2 völlig ab.

Der verwendete Quarz muſs eisenfrei sein, daher vor dem Platinieren wiederholt mit HCl ausgekocht werden. Ebenso muſs das Platinchlorid frei von Kupfer sein. Am besten fällt man gewöhnliche Platinchloridlsg. mit NH_4Cl oder salzsaurem Pyridin, kristallisiert den gut ausgewaschenen Nd. nochmals um und benutzt die wss. Lsg. direkt zum Tränken des porösen Quarzes. Vor der ersten Verbrennung glüht man den Platinquarz noch einmal im Rohr stark aus, um etwa zurückgehaltenes Chlor auszutreiben. (Z. anal. Ch. **42**. 417—27. August. Hamburg. Chem. Staatslab.) Woy.

Herm. Noll, *Der Einfluſs des destillierten Wassers auf die Bestimmung der Oxydierbarkeit in Trink- und Abwässern mittels Permanganatlösung.* Vf. zeigt an Beispielen, zu wie groſsen Fehlern es führen kann, wenn man bei Einstellung des

Titers oder bei der Oxydierung zuvor mit dest. W. verd. Proben die für das verwendete dest. W. selbst verbrauchte Permanganatmenge nicht berücksichtigt. Man verfährt bei der Ausführung der Oxydierbarkeitsbest. am richtigsten, wenn man den Titer mit dest W. bestimmt und nach der Ausführung dieser Best. gleich hinterher nochmals 15 ccm $^1/_{100}$-n. Oxalsäurelsg. zufließen läßt u. sieht, wie viel Permanganatlsg. diese beanspruchen. Zieht man diesen Befund von dem ersteren ab, so hat man gleichzeitig die Oxydierbarkeit des dest. W. festgestellt u. kann diese für die Korrektur bei der Berechnung in Betracht ziehen. (Z. f. angew. Ch. **16**. 747—48. 4/8. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) Woy.

S. P. L. Sörensen, *Über die Anwendung des normalen Natriumoxalats in der Maßanalyse.* Vf. hat schon wiederholt (Z. anal. Ch. **36**. 639; C. **98**. I. 138) Natriumoxalat als Urtitersubstanz empfohlen. Er hat nunmehr seine Eigenschaften aufs sorgfältigste nachgeprüft und berichtet eingehend über Versuchsanstellung u. Ergebnisse dieser Prüfung. Als Verunreinigung des normalen Natriumoxalats kommen in Betracht W., Na_2CO_3 oder saures Na-Oxalat, mineralische oder organ. Beimengungen. Das W. wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 240—250° vollständig entfernt, ohne daß hierbei die geringste Zers. eintritt. Das wasserfreie Oxalat ist nicht hygroskopisch. Die Ggw. von Na_2CO_3 kann durch die Art der Darst. bis auf ganz unerhebliche Spuren herabgemindert werden. Saures Oxalat ist ausgeschlossen, wenn man in schwach alkal. Lsg. fällt. Auf Chloride u. Sulfate prüft man in gewöhnlicher Weise, auf Kalium am einfachsten nach Hillmann (Z. anal. Ch. **39**. 284; C. **1900**. II. 496). Organische Verunreinigungen erkennt man durch Erhitzen von 1 g Oxalat und 10 g staubfreier H_2SO_4. Zur Darst. engt man reinstes Na_2CO_3 mit einer zur Sättigung nicht völlig genügenden Menge reinster Oxalsäure stark ein, läßt auskristallisieren, wäscht gut mit W., löst wieder in W. und wiederholt die Kristallisierung nochmals, löst schließlich in h. W. und fällt durch vorsichtiges Zufügen von A., wäscht mit abs. A. und trocknet bei 230°. Durch Kahlbaum-Berlin ist bei 230° getrocknetes, reines Natriumoxalat für Mark 8 pro kg zu beziehen.

Als Urtitersubstanz zur Herst. von Normalsäuren dient das Natriumoxalat nach Zers. durch Glühen im Platintiegel über einer Spiritusflamme. Ein Fortreißen von Oxalat durch entweichendes CO findet hierbei nicht statt, ebenso nicht Verflüchtigung von Natrium. Die Zers. des Oxalats geht bei niederer Temperatur im Sinne der Gleichung: $Na_2C_2O_4 = Na_2CO_3 + CO$ vor sich. Bei rascher und starker Erhitzung wird Kohlenstoff ausgeschieden entweder nach:

$$Na_2C_2O_4 + CO = Na_2CO_3 + CO_2 + C \text{ oder}$$
$$2Na_2C_2O_4 = 2Na_2CO_3 + CO_2 + C.$$

Die gebildete Kohle ist vollständig zu verbrennen, wenn höchste Genauigkeit gewünscht wird, sonst kann sie vernachlässigt werden. (Z. anal. Ch. **42**. 333—59. August.) Woy.

A. Skrabal, *Kritische Studien zur Methode der titrimetrischen Eisenbestimmung mittels Permanganats.* Bekanntlich wird die Einw. von $KMnO_4$ auf HCl, welche bei der für die Titration des Eisens durch $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. gegebenen Verdünnung, Temperatur und Titrationsdauer für sich allein nur minimal ist, erheblich verstärkt u. meßbar, wenn gleichzeitig die Rk. Ferrosalz-$KMnO_4$ vor sich geht. Vf. erklärt diese Erscheinung mit Hilfe der Primäroxydtheorie von Manchot (Liebigs Ann. **325**. 93; C. **1903**. I. 376) in folgender Weise: Bei der Oxydation des Ferrosalzes mit $KMnO_4$ bildet sich ein Eisenprimäroxyd. Das Primäroxyd ist im stande, Acceptoren, welche unter gleichen Bedingungen von Permanganat nicht angegriffen werden, zu oxydieren. Ein solcher Acceptor ist HCl. Das Wirksame

des Primäroxyds ist sein Kation u. das der HCl das Chlorion. Die Chlorentw. kann durch die Ggw. von Ammoniumsulfat noch vermehrt werden. Den Mehrverbrauch an $KMnO_4$ kann man herabmindern durch Titration in schwach saurer oder alkal. Lsg. durch Anwendung von Salzen, welche die Konzentration der Chlorionen wie diejenige der Kationen des Eisenprimäroxydsalzes herabdrücken (Sulfate), u. durch Anwendung von Salzen, welche sich mit dem Eisenprimäroxydsalz umzusetzen vermögen, wenn das durch Umsatz entstandene Oxyd, resp. Salz, mit HCl weniger heftig reagiert wie das Primäroxyd des Eisens. Ein solches Salz ist Manganosulfat. Neben HCl ist die Ggw. aller anderen Substanzen, welche als Acceptoren wirken können, zu vermeiden. Bei der Titration in schwefelsaurer Lsg. ist für einen grofsen Schwefelsäureüberschufs zu sorgen. Es sind 50 ccm konz. H_2SO_4 anzuwenden.

Bei der Reduktion der Ferrisalze durch H_2S, welche TREADWELL besonders empfiehlt, besteht der Übelstand, dafs nach CAPPADOW (Gaz. chim. ital. **31**. II. 217) in allen Fällen, wo bei Ggw. von Eisensalzen Schwefel ausgeschieden wird, derselbe stets Schwefeleisen mitreifst. Zink wirkt bei der Titration ganz besonders als Acceptor. Nach der Reduktion ist daher unbedingt nötig, zu filtrieren und die Titration in einem aliquoten Teil des Filtrates vorzunehmen. Die Besorgnis, dafs hierbei sich Ferrosalz wieder oxydiert, ist unbegründet. Für 1 g Eisen sind etwa 100 g Zink zu rechnen. Da das Zink auch Titansäure reduziert, so ist auf solche Rücksicht zu nehmen. Vorzüglich ist die Reduktion durch Stannochlorid in salzsaurer Lsg., worauf die Titration nach ZIMMERMANN-REINHARD erfolgt. Auch hierbei zeigt sich ein erhöhter Permanganatverbrauch, verursacht durch das intermediäre Auftreten des Eisenprimäroxyds, und zwar ist es hier wieder das Kation des letzteren, welches auf das Quecksilberchlorür oxydierend wirkt; denn bei Erhöhung der Konzentration desselben wächst auch der Mehrverbrauch. Kalomel wirkt also als Acceptor, und ein Überschufs von Zinnchlorür ist daher auf ein Mindestmafs zu beschränken.

Die Methode der Eisenbest. durch Titration mit $KMnO_4$ ist eine mehr oder weniger empirische, daher Titration und Titerstellung nach derselben Methode und unter ganz gleichen Bedingungen erfolgen müssen. Als Urtitersubstanz empfiehlt sich am besten Eisendraht bekannten Gehaltes, der durch Best. der Nebenbestandteile ermittelt ist. Man löst den Eisendraht in verd. H_2SO_4, läfst zur Oxydation der Carbide mit $KMnO_4$ über Nacht stehen, reduziert dann mit Zink u. stellt jetzt genau unter den Bedingungen der nachherigen Analyse ein. Bei Lsg. in HCl und Reduktion nach REINHARDT ist der Kupfergehalt des Fe äquivalent auf Eisen umzurechnen. Das elektrolytisch nach CLASSEN hergestellte reine Eisen enthält nach Vfs. Erfahrungen 0,10—1,47% Verunreinigungen, darunter auch Wasserstoff. Vf. gibt deshalb eine neue Vorschrift zur elektrolytischen Gewinnung eines reinen Eisens. (Z. anal. Ch. **42**. 359—405. August. Wien. Lab. f. anal. Chemie der k. k. techn. Hochschule.) WOY.

Julius Petersen, *Quantitative Bestimmung des Schwefels durch Wasserstoffsuperoxyd.* Die leichte Oxydierbarkeit von Sulfiden in alkal. Lsg. haben zuerst CLASSEN u. BAUER (Z. anal. Ch. **23**. 212) gezeigt, später ELIASBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 320), CRAIY (Z. anal. Ch. **25**. 259), BLUM (Z. anal. Ch. **31**. 290) u. v. REIS (Z. anal. Ch. **32**. 504) verwendet. Vf. benutzt diese Rk. zur Best. des Schwefels in Schiefspulver. Er kocht ca. 0,8 g Pulver 20 Minuten mit 40 ccm 2%ig. NaOH-Lsg., gibt dann 50 ccm chemisch reines H_2O_2 in 3%ig. Lsg. zu, kocht 5 Minuten, säuert mit HCl an und filtriert. Die ausgewaschene Kohle ist S-frei. Das gebildete Sulfat wird nach Abdampfen zur Vertreibung von N_2O_5 als $BaSO_4$ gefällt. Ohne Abdampfen erhält man etwa 0,1% zu viel S.

Auch in einer Reihe organischer Schwefelverbb. läfst sich auf diese Weise der

Schwefel quantitativ bestimmen. Man löst die Substanz in 100 ccm W., gibt 10 ccm 8%ige NaOH-Lsg. u. dann 50 ccm 3%iges H_2O_2 zu. Ebenso glatt vollzieht sich die Oxydation in alkoh. Lsg.: 80 ccm 96%iger A., 10 ccm 8%ige NaOH, 5 ccm W. und 5 ccm 30%iges H_2O_2. Zuletzt wird auf dem Wasserbade erwärmt, der A. verdampft, W. und HCl zugesetzt und die Schwefelsäurebest. wie gewöhnlich ausgeführt. Nach dieser Methode sind analysierbar: Sulfoharnstoff, Allylsulfoharnstoff, Thiocarbanilid, Kaliumxanthogenat, Dixanthogen, CS_2, Rhodankalium, Phenylsenföl, Isopersulfocyansäure. Dagegen sind nicht oxydierbar: Thiophen, Äthylsulfid, Thiophenol, Äthylrhodanid, nur teilweise zu Sulfat oxydierbar Ester der Sulfokohlensäure und myronsaures Kalium.

Zu einer maßanalytischen Best. des Schwefels in Schießpulver eignet sich die Methode von AUTENRIETH und WINDAUS (Z. anal. Ch. **37**. 290; C. **98**. II. 377). 0,5—0,8 g Pulver werden mit ca. 4 g kristallisiertem Natriumsulfit 10—15 Minuten lang gekocht, mit einem Überschuß von Strontiumnitrat versetzt, auf 100 ccm verd., einige Stunden stehen gelassen, filtriert, mit 300 ccm k. W. ausgewaschen und im Filtrat das gebildete Thiosulfat durch $^1/_{10}$-n. Jodlsg. titriert. Für die Löslichkeit des Strontiumsulfits werden 0,8 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. in Abzug gebracht. (Z. anal. Ch. **42**. 406—17. August. Kopenhagen. Chem. Lab. der polytechn. Lehranstalt.) WOY.

Armand Gautier, *Über eine neue Methode zum Nachweis und zur Bestimmung der geringsten Spuren von Arsen.* Die bisher vom Vf. benutzte Methode ist nicht anwendbar, wenn es sich um Substanzen, bezw. Lsgg. handelt, welche sehr reich an l. Chloriden oder Fe sind. Im ersteren Fall geht das As als Chlorür, im zweiten als Eisensulfarsenid zum Teil verloren. Dem neuen Verf. liegt die bekannte Tatsache zu Grunde, daß in einem eisen- u. arsenhaltigee Trink- oder Mineralw. das Fe, wenn es sich oxydiert und ausfällt, das As ganz oder teilweise mit sich reißt. Unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen ist das Ausfällen des As mit dem Fe eine vollständige, so daß sogar $^1/_{1000}$ mg As in 1 l W., Kochsalzlsg. etc. durch das Fe mit niedergerissen wird. — Zur Darst. des *Eisenreagenzes* löst man 100 g käufliches Ferrosulfat in 500 g dest. W. unter Zusatz von 25 g reiner H_2SO_4, behandelt die Lsg. mit H_2S, kocht, filtriert und oxydiert das Ferrosalz mittels 28 g arsenfreier HNO_3. Aus dieser Lsg. fällt man durch gereinigtes NH_3 das $Fe(OH)_3$ aus, wäscht den Nd. und löst ihn in verd., reiner H_2SO_4 in der Kälte wieder auf. Dieses Ferrisulfat enthält noch As (0,002—0,003 mg auf 3 g Fe_2O_3); man befreit es davon, indem man die Lsg. 2 Tage lang mit granuliertem, reinem Zn digeriert u. im Vakuum zum Sieden erhitzt. Man oxydiert jetzt das Salz von neuem mit etwas HNO_3 und H_2SO_4, fällt das $Fe(OH)_3$ durch einen Überschuß von NH_3 wieder aus, welcher das $Zn(OH)_2$ löst, wäscht aus und löst in k. verd. H_2SO_4. 100 ccm des Reagenzes mit einem Gehalt von 30 g Fe_2O_3 pro Liter gaben einen As-Ring von weniger als $^5/_{10\,000}$ mg As.

Sollen SS., saure Salze oder Basen auf As geprüft werden, so müssen sie zuvor neutralisiert werden; SO_2, H_2S etc. oxydiert man durch Hindurchleiten durch h. HNO_3. — Mit Hilfe dieses neuen Reagenzes fand Vf. As in dest. W. (0,001 mg pro Liter), in käuflichem, angeblich reinem NH_3 (0,01 mg pro 100 ccm), in bestgereinigter HNO_3, in reinem Salpeter, $NaHCO_3$, $KClO_3$, HCl, NaCl, H_2S, SO_2, Bisulfit etc. — Bei physiologischen und toxikologischen Unterss. prüft man in der Weise auf As, daß man die nach der Zerstörung der organischen Substanz durch HNO_3 u. H_2SO_4 zurückbleibende Kohle mit sd. W. erschöpft, die Fl. filtriert, nach dem Erkalten partiell neutralisiert, Ferrisalz zusetzt, solange keine Rk. mit Ferrocyankalium erfolgt, und den Nd., der unter diesen Bedingungen kein As einschließt, abfiltriert. Hierauf versetzt man das Filtrat mit 5 ccm des Ferrireagenzes, erhitzt die Fl. zum

Sieden, neutralisiert mit NH_3, filtriert, löst den Nd. in einem Gemisch von HNO_3 u. H_2SO_4 wieder auf, erhitzt, bis sämtliche HNO_3 entfernt ist, verd. mit W. und gibt die Lsg. in den MARSHschen App. Über einige weitere Einzelheiten wird Vf. später berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 158—63. [20/7.*].) DÜSTERB.

Alex d'Anselme, *Volumetrische Bestimmung des gleichzeitig in den Kochsalzlösungen enthaltenen Kalks und der Magnesia.* Man bestimmt durch eine in Ggw. von Tropäolin mittels n. H_2SO_4 eingestellte Lsg. von 4 Tln. Na_2CO_3 u. 1 Tl. NaOH zunächst Kalk und Magnesia gemeinsam, dann den Kalk allein u. erhält so durch Differenz den Gehalt an Magnesia. Faktor für $CaSO_4$ ist 1,36, für $MgCl_2$ 0,95. 100 ccm der Salzlauge versetzt man mit 10 ccm der erwähnten alkal. Sodalsg., erhitzt, filtriert den Nd. von Kalk und Magnesia ab und titriert das Filtrat mit n. H_2SO_4 zurück. Weitere 100 ccm der Salzlauge versetzt man mit 100 ccm 10%ig. NH_4Cl-Lsg. und sodann mit 10 ccm der alkal. Sodalsg., filtriert, ohne zu erhitzen den Kalknd. ab und titriert das Filtrat mit n. H_2SO_4 zurück. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 734—35. 20/7. Solvayfabriken d. Salzwerke von GIRAUD.) DÜSTERB.

H. Raab u. **L. Wessely**, *Zur Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan.* Das fleischrote Schwefelmangan hat schlechte Filtrationseigenschaften, das grüne klebt hartnäckig am Filter. Es läfst sich jedoch nach 1—2-stündigem Trocknen gut vom Filter ablösen und zeigt oft schon nach dem ersten Glühen konstantes Gewicht, wenn man das Filter nach dem Auswaschen einmal mit A. füllt. (Z. anal. Ch. **42**. 433—34. August. Wiesbaden. Chem. Lab. FRESENIUS.) WOY.

Paul Nicolardot, *Über die Bestimmung des Vanadins in den Legierungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 731—34. 20/7. — C. **1903**. II. 396.) DÜSTERB.

H. Causse, *Über den Nachweis der Produkte der Verunreinigung des Wassers durch das schwefligsäurehaltige Methylviolett und die p-Diazobenzolsulfosäure.* (Vgl. S. 149.) Vf. beschäftigt sich eingehend mit einem Bericht, den SAMUEL RIDEAL im Oktober 1902 dem Gesundheitsamte von London über diesen Gegenstand vorgelegt hat, und widerlegt die Einwände, die in diesem Bericht gegen das Methylviolett- und Queksilberdiazosulfonatreagens (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 489; C. **1900**. II. 203) erhoben werden. Hinsichtlich der Beziehungen, welche zwischen dem organischen N, der Verunreinigung des W. und dem Violettreagens bestehen, und mit deren Studinm Vf. noch beschäftigt ist, bemerkt dieser, dafs in einem verdorbenen W., welches 48 Stdn. in einem geschlossenen Gefäfs auf 42° erhitzt worden war, infolge Bakterienwirkung die Nitrate völlig verschwunden waren, der NH_3-Gehalt abgenommen und derjenige an organischem N zugenommen hatte; gleichzeitig war das W. gegen das Violettreagens inaktiv geworden. Das Violettreagens wird durch Auflösen von 1 g Kristallviolett in ca. 800 ccm dest. W., Versetzen der Lsg. mit 50 ccm n. H_2SO_4 und 25 g Natriumbisulfit und Auffüllen der farblos gewordenen Fl. auf 1000 ccm bereitet. Bisweilen zeigt die Lsg. eine grünliche Farbe, die mehrere Tage bestehen bleibt; man behandelt sie mit Tierkohle, filtriert u. füllt auf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 766—76. 20/7.) DÜSTERBEHN.

M. Wegner, *Gasometrische Bestimmung der Ameisensäure und ihrer Salze.* Ameisensäure wird durch H_2SO_4 höherer Konzentration quantitativ in H_2O u. CO zerlegt. Ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt mit weitem, kurzem Halse trägt in vierfach durchbohrtem Gummistopfen ein Gaszuleitungsrohr, ein Thermometer, einen Tropftrichter u. ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr von 5 mm lichter Weite, das dieses Kölbchen mit einem zweiten verbindet. Durch den Stopfen des letzteren geht ein Thermometer und ein Gasableitungsrohr. Man löst 10 g des zu

untersuchenden Salzes zu 200 ccm, bringt genau 2 ccm Lsg. in den ersten Kolben, saugt das Rohr des Tropftrichters voll W., verschließt den Kolben, beschickt den Tropftrichter mit 25—30 ccm konz. H_2SO_4, bringt in Kölbchen II etwa 40 ccm konz. H_2SO_4 und verschließt dasselbe.

Ein Azotometer wird mit KOH gefüllt, CO_2 durch den App. geleitet, der zweite Kolben auf 180° angewärmt, sobald alle Luft verdrängt ist, die Gasbürette auf den Nullpunkt eingestellt, der CO_2-Strom abgestellt u. die im Tropftrichter befindliche S. zur Formiatlsg. zufließen gelassen, wobei das Trichterrohr mit H_2SO_4 gefüllt bleibt. Man mischt S. und Lsg. durch Schwenken, erwärmt auch das erste Kölbchen auf 180° und leitet wieder CO_2 durch die Kolben, bis das Gasvol. konstant bleibt. In dem Verbindungsrohr der beiden Kolben schlägt sich Feuchtigkeit nieder, man vertreibt dieselbe noch während des Erhitzens durch Fächeln mit der Flamme, was nötig ist, da sie etwas Ameisensäure enthält. x, der Prozentgehalt des angewendeten Salzes, ist $= \frac{v(b-w)\cdot 0{\cdot}1251\cdot 68}{760(1+\alpha t)\cdot s\cdot 28}$, worin bedeutet: v = Vol. CO über KOH gemessen, b = Barometerstand in mm, w = Tension des KOH in mm bei $t°$ C., α = Ausdehnungskoeffizient des Gases, t = Temperatur des Gases in °C., 0,001251 g = Gewicht eines ccm CO unter normalen Verhältnissen, s = Gramm angewendeter Substanz, 68 = Molekulargewicht des Natriumformiats, HCO_2Na, 28 = Molekulargewicht des CO.

Meist enthalten die Formiate Natriumnitrit, bei dessen Zers. sich außer N_2O_3 auch NO und N_2O bilden. Zu seiner Unschädlichmachung löst man 10 g Natriumformiat in etwa 100 ccm W., gibt 3 g NH_4Cl zu, kocht die Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler, spült das Kühlrohr, das sich mit Ammoniumformiat beschlägt, gut aus, füllt zu 200 ccm auf und verfährt wie oben. (Z. anal. Ch. **42**. 427—31. August. Frankfurt a. M.) Woy.

J. van Haarst, *Einige Betrachtungen über Milchuntersuchung.* Vf. hat die Methoden Gerber, Thörner und Babcock-Lister einer vergleichenden Unters. unterzogen. Das zuerst als Kontrollmethode verwendete Soxhletsche aräometrische Verf. hat hin u. wieder so erhebliche, durch Gewichtsanalyse als falsch erwiesene Abweichungen gegeben, daß Vf. dasselbe, wie schon Duclaux, als nicht unbedingt sicher und zu einer Kontrollmethode ungeeignet erklärt. Als Absorptionsmittel hat sich das von Nilson empfohlene geschlämmte u. stark geglühte Kaolin bestens bewährt.

Die Methode Babcock-Lister gibt im allgemeinen die größten Abweichungen, und zwar stets nach unten. Bei ihr ist die Fettabscheidung oft undeutlich und durch Fettballen gestört. Dem Gerberschen Verf. hängen als Nachteile an die Verwendung einer hochkonz. H_2SO_4, die Unsicherheit, ob der Amylalkohol brauchbar ist, die schnelle Abnutzung der Gummistopfen, die Notwendigkeit, die Milch zuletzt einfüllen zu müssen und die ziemlich schnelle Veränderung der fertigen Bestst. Vf. gibt dem Thörnerschen Verf. für Massenunterss. den Vorzug. Es verwendet nur KOH und Eg., deren Brauchbarkeit man sicher ist, gestattet die Einfüllung der Milch in die Butyrometer an erster Stelle, was für die Musternahme sehr bequem ist, bedarf nur eines einmaligen Ausschleuderns, und die fertigen Bestst. bleiben bei ihm sehr lange unverändert. (Z. f. angew. Ch. **16**. 773—76. 11/8. [Mai.] Wageningen.) Woy.

M. Siegfeld, *Der Nachweis einer Erhitzung der Milch.* Vf. gibt eine kritische Übersicht über die bisher zum Nachweis von roher und gekochter Milch vorgeschlagenen Methoden. Die älteren, auf dem Koagulieren des Käsestoffs und Nachweis des Albumins im Filtrate beruhenden Methoden sind umständlich u. kommen

für die Praxis kaum noch in Betracht. Die ARNOLDsche Guajakrk. ist an u. für sich vorzüglich zum Nachweis einer Erhitzung der Milch brauchbar. Sie hat jedoch den grofsen Nachteil, dafs man die zu verwendende Guajaklsg. stets erst auf ihre Brauchbarkeit prüfen mufs. Die STORCHsche p-Phenylendiaminrk. ist sehr zuverlässig. Die Rk. von DU ROY u. KÖHLER, welche KJ-Stärkelsg. verwendet, ist in der von den Autoren zuletzt angegebenen Ausführungsweise zwar recht gut brauchbar, hat aber keine Vorzüge vor der STORCHschen Rk.

In den vielfachen Abänderungsvorschlägen von UTZ kann Vf. keine Verbesserungen sehen. Als Ersatzmittel des H_2O_2 kann nur Kaliumpercarbonat in Betracht kommen, nicht brauchbar sind dagegen das Gemisch Ba_2O_2 + $NaHSO_4$ oder Persulfate. An Stelle des p-Phenylendiamins will UTZ Guajakol verwenden. Dieses steht aber hinsichtlich Schärfe und Schnelligkeit der Einw. dem p-Phenylendiamin ganz erheblich nach. SCHARDINGERs Rk. kann Vf. nicht empfehlen. Eine noch schönere Rk. als p-Phenylendiamin gibt das allerdings mehrfach teurere Dimethyl-p-phenylendiamin. Alles in allem ist die STORCHsche Rk. zur Zeit noch die sicherste und bequemste. Sie gestattet den sicheren Nachweis von 5% roher Milch. (Z. f. angew. Ch. **16**. 764—73. 11/7. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) WOY.

M. Oppenheim, *Nachweis des Quecksilbers im Harn.* Vf. hat zum qualitativen Nachweis von Quecksilber im Harn die Methode von JOLLES (Z. anal. Ch. **39**. 230; C. **1900**. II. 288) als sehr brauchbar befunden. Man führt sie am besten wie folgt aus: 150—200 ccm Harn werden mit 5—10 ccm chlorfreier konz. HCl versetzt, eiweifshaltiger Harn nach Zusatz von 1—2 g $KClO_3$ bis zum Verschwinden des freien Chlors gekocht, dann das vergoldete Platinwellblech eingesenkt, 2—3 g Zinnchlorür und ca. 30—40 ccm konz. HCl zugegeben, bis die Fl. klar wird, und $^1/_4$ Stde. gelinde gekocht. Die herausgenommene Platte spült man mit W. ab, legt sie in HNO_3 1 : 4 ccm, so dafs sie ganz bedeckt ist, und erhitzt, bis das Vol. der S. nur 4 ccm beträgt. Diese Fl. wird mit H_2S-W. geprüft. (Z. anal. Ch. **42**. 431—33. August. Wien. Klinik f. Syphilis u. Hautkrankheiten.) WOY.

Technische Chemie.

Otto Mühlhaeuser, *Über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Raumgewicht der Chamottesande.* Vf. hat einen gebrannten Ton auf einem Kollergange vermahlen, den erhaltenen Sand durch die Siebfolge Z. f. angew. Ch. **16**. 391; C. **1903**. I. 1282 in 10 Klassen zerlegt und deren Raumgewicht für sich und in Mischungen bestimmt. Er hat gefunden, dafs durch den Ersatz des groben Korns durch das feinere in jeder einzelnen Versuchsreihe das Raumgewicht mehr und mehr zunimmt, ein Maximum erreicht, wieder abnimmt, um sich dem Raumgewicht der zugemischten Klasse mehr u. mehr zu nähern. Klassen, deren Körner nur wenig kleiner sind, als die Körner der Klasse 6, geben beim Zumischen zu Klasse 6 Mischungen, deren Maximaldichte sehr früh erreicht wird. Klassen mit feineren Körnern lassen die dichteste Mischung beim Verhältnis 60 grobes Korn zu 40 feines Korn erhalten. Je feiner die Körnung einer Klasse ist, desto mehr erhöht sie beim Vermischen mit Korn 6 das Raumgewicht. Eine Tabelle gibt die Verhältnisse, bei welchen man beim Vermengen einer groben u. einer feinen Klasse die dichteste Mischung erhält. Beim Vermischen der feinsten Klasse mit den gröberen Klassen steigt das Raumgewicht der Mischung zweier Klassen mit dem Durchmesser der Körner. Mischungen aus mehreren Klassen zeigen ganz analoges Verhalten. (Z. f. angew. Ch. **16**. 737—45. 4/8.) WOY.

Otto Mühlhaeuser, *Der Einfluſs der Korngröſse auf die Struktur der Massen*

und Steine. Zur Massenbereitung wurde derselbe Ton verwendet, welcher zur Herst. der im vorstehenden Referat besprochenen Chamottesande gedient hatte. Vf. faſst das Ergebnis seiner Unterss. dahin zusammen: Der Wassergehalt handrechter MM., deren Schwindung beim Trocknen, Verglühen und Garbrennen wird wesentlich durch die Korngröſse der als Magermittel verwendeten Sandklassen bedingt. Je feiner das Korn des Magermittels ist, desto mehr W. nimmt die daraus hergestellte M. auf, desto weniger plastisch erscheint die M. beim Verformen, desto mehr schwinden die daraus bereiteten Steine beim Trocknen und Brennen. Die MM. aller Klassen geben beim Brennen Steine, die sich in Bezug auf Raumgewicht und Porosität nicht sehr merklich unterscheiden. Die Wasserdurchlässigkeit der Steine steht in direktem Verhältnis zur Gröſse der zu den Steinen verwendeten Sandkörner. Je gröber das Korn ist, desto durchlässiger sind auch die daraus hergestellten Steine, je feiner, desto mehr Widerstand setzen sie dem Durchgang von W. und Gasen, bezw. Dämpfen entgegen. (Z. f. angew. Ch. **16**. 761—64. 11/8.)
Woy.

Gustave Gin, *Herstellung von Kupfersulfat.* Die bisher übliche Darst. reinen Kupfersulfats aus Raffinadekupfer ist umständlich u. kostspielig. Vf. benutzt das S. 401 beschriebene Verf. Das geröstete Erz wird mit SO_2 und Luft behandelt. Letztere verbinden sich unter der katalytischen Wirkung von Fe_2O_3 zu H_2SO_4, welche erst das Cu, dann Fe_2O_3 in Sulfate umwandelt. Die beste Temperatur für die Umwandlung ist 550—600°. Unter 500° sollte man nicht gehen, um die B. von $FeSO_4$ möglichst zu vermeiden, während über 500° sich nur basische Eisensulfate, SO_6Fe_2, $S_2O_9Fe_2$, bilden. Die mit W. ausgelaugten Sulfate werden bei einer Konzentration von 350—400 g $CuSO_4$ im Liter in einem Kupferkessel auf 180° erhitzt, wodurch sich alles Eisen abscheidet, während $CuSO_4$ unverändert in Lsg. bleibt. Man filtriert durch Filterpressen, läſst Kupfervitriol auskristallisieren und benutzt die Mutterlauge zur Herst. neuer Ausgangslsg. (Chem. News **88**. 54—55. 31/7. Vortrag in der Sektion II. des 5. intern. Kongresses f. angew. Chemie.) Woy.

Cari-Mantrand, *Bemerkung über die Verwendung eines neuen Denaturierungsmittels für Handelsalkohole.* Vf. erinnert daran, daſs er 1895 Methylcyanid (Acetonitril), Kp. 82°, D^{15}. 0,819, als brauchbares Denaturierungsmittel empfohlen habe. Dieses Mittel kann weder durch fraktionierte Dest., noch nach dem vom Vf. angegebenen Verf. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1063; C. **95**. II. 192) entfernt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 765. 20/7.) Düsterbehn.

Anton Waegner und **Arthur Müller**, *Verwendung der seltenen Erdmetalle in der Färberei.* Die Vff. besprechen die von verschiedenen Autoren gemachten Vorschläge zur Verwendung der seltenen Erden in der Färberei. Es handelt sich dabei 1. um Anilinschwarzfärberei (Verwendung von Cer), 2. Erzeugung der gefärbten Superoxyde in der Faser, 3. Verwendung als Beizen für Alizarinfarbstoffe.

Die von den Vff. angestellten Verss. ergaben, daſs die durch *Cersuperoxyd* bewirkte Gelbfärbung in der Nuance unansehnlich u. wenig seifenecht ist. — Ferner wurden von den Vff. *Ceri-* und *Ceroammonnitrat*, *Didymnitrat* und *Lanthanmononitrat* auf ihr Beizvermögen untersucht. Schafwolle wurde in Lsgg. dieser Salze unter Zusatz von Weinstein eingelegt, eine Stunde angesotten und gewaschen; hierauf wurde der eine Teil derartig behandelten Garne durch ein ammoniakalisches Bad von H_2O_2 gezogen und wieder gewaschen. Die gebeizten sowohl, wie die nachoxydierten Garne wurden sodann ausgefärbt mit: Alizarin I Höchst, Alizarinorange Höchst, Alizarinblau, Alizaringelb Höchst, Cöruleïn. Die mit H_2O_2 behandelten Fasern lieferten fast durchweg dunklere Nuancen. Sämtliche Färbungen

waren sehr waschecht, die meisten jedoch wenig säureecht. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 290—92. 1/8. [Juli.] Wien.) PRAGER.

H. Lange, *Welche leitenden Gesichtspunkte sind bei der Prüfung von Farbstoffen auf ihre Echtheit als maſsgebend anzusehen? Vortrag, gehalten auf dem V. internationalen Kongreſs für angewandte Chemie zu Berlin.* (Färberzeitung **14**. 269 bis 277. 1/8.) PRAGER.

L. M. Bullier u. **L. Maquenne**, *Ursprung der Verunreinigungen des Acetylens und neue Mittel ihrer Entfernung.* Aus den Sulfaten der Ausgangsmaterialien bilden sich im Calciumcarbid durch W. zersetzliche Sulfide, deren Konstitution man aber noch nicht kennt. Die Phosphate liefern Phosphide, welche zu PH_3 zers. u. zu P_2O_5 verbrannt werden u. manchmal sichtbare Nebel von Ammoniumphosphat veranlassen. Die aus dem Stickstoff gebildeten Nitride entwickeln durch W. NH_3. Eine vierte, bisher wenig beachtete Verunreinigung ist sehr fein verteilter Kalk, der sich oft aus dem Gase selbst durch Waschen u. Durchleiten durch Säuretürme nicht ganz entfernen läſst und zu Verstopfung des Brenners Veranlassung gibt.

Zuerst ist NH_3 zu entfernen, was durch Überleiten über Säure geschieht. Als weiteres Reinigungsmittel benutzten Vff. eine M., welche sie durch Mischung von Chlorkalk und krist. Na_2SO_4 herstellen. Die innig gemischte M. bildet genügend feste, sehr poröse Blöcke, welche S und P völlig zurückhalten. Zur Beseitigung des Kalkes wird das Gas durch geeignete Substanzen (welche Vff. nicht mitteilen) filtriert. (Revue gén. de Chim. pure et appl. **6**. 348—50. August. Vortrag auf dem 5. intern. Kongreſs f. angew. Chemie.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 30 h. Nr. 136103 vom 15/4. 1902. [21/10. 1902].

C. Jacobi, Göttingen, *Verfahren zur Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteiles des Blutegels.* Fein zerkleinerte, frische oder durch A. gehärtete Blutegelköpfe oder deren Schlundteile werden mit W. oder physiologischer Kochsalzlsg. extrahiert und die gewonnenen Extrakte durch Fällung des Eiweiſses mittels kurzer Erwärmung zur Siedetemperatur bei neutraler, zum Schluſs ganz schwach (essig-) saurer Rk. gereinigt und durch Dialyse von den Salzen befreit. Aus der so gewonnenen Lsg. wird die wirksame Substanz durch Einengung zur Trockne unter Vermeidung höherer Temperaturen oder durch Ausfällung mittels A. in fester, haltbarer Form erhalten. Die Substanz zeigt Eigenschaften, welche in ihr eine *Deuteroalbumose* vermuten lassen; die charakteristische Eigenschaft derselben ist, daſs sie schon in geringen Mengen (0,8 mg reine Substanz auf 5 ccm Blut) frischem Arterienblut zugesetzt, dieses dauernd ungerinnbar erhält.

Bibliographie.

Cohn, A. J., Indicators and Test-Papers, their Source, Preparation, Application and Tests for Sensitiveness. Résumé of the current facts regarding the action and application of the Indicators and Test-papers which have been proposed

from time to time and are in present use in chemical manipulations. 2. edition, revised and enlarged. New-York 1902. 8. IX and 267 pg. with 1 table in-fol. cloth. Mark 9.

— Tests and Reagents, Chemical and Microscopical, known by their Authors' Names. New-York 1903. roy. 8. 383 pg. bd. Mark 15.

Dibden, W. J., Table for ascertaining the true Illuminating Power of a Gas deduced from Pole's Law. London 1903. 1 table in-fol. with descriptive text in-8. Mark 22.

Dupré, A., und **Hake, H. W.**, Short Manual of Inorganic Chemistry. 3. edition, revised and partly rewritten. London 1903. 8. 408 pg. with figures. cloth. Mark 6,20.

Ferchland, P., Grundrifs der reinen und angewandten Elektrochemie. Halle 1903. 8. mit 59 Abbildungen. Mark 5.

Ganswindt, A., Theorie und Praxis der modernen Färberei. (2 Teile.) Teil I: Die mechanische Technologie der Färberei. Leipzig 1903. 8. mit 122 Abbildungen. Mark 6.

Grandeau, L., La Question Sucrière en 1903. Valeur et rôle alimentaires du Sucre chez l'homme et chez les animaux. Nancy 1903. gr. in-8. 149 pg. Mark 2,40.

Haller, A., Les Industries chimiques et pharmaceutiques. Rapport du Jury de l'Exposition universelle internationale de 1900. 2 volumes. Paris 1903. gr. in-8. 494 et 445 pg. av. figures. Mark 16,50.

Halliburton, W. D., Handbook of Physiology. 5. edition. London 1903. roy. 8. with coloured plates and 600 illustrations. cloth. Mark 14,50.

Hassack, P., Gärungsessig. Wien 1903. gr. 8. XVI und 404 SS. mit 75 Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

Hittorf, W., Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853 bis 1859.) Herausgegeben von W. Ostwald. 2. Aufl. Teil I. Leipzig 1903. 8. 115 SS. mit 1 Tafel. kart. Mark 1,50.

Howe, H. M., Metallurgical Laboratory Notes. Boston 1902. 8. XIV and 140 pg.

d'Hubert, E., Les Chaux et les Ciments. Les produits céramiques. Paris 1903. 12. 96 pg. av 21 figures. Mark 1,50.

Hundhausen, J., Zur Atombewegung. Kritik und Neues. Leipzig 1903. gr. 8. 54 SS. Mark 1,20.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1902. Jahrgang 48 (Neue Folge. Jahrgang 33). Bearbeitet von **E. Fischer**. Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1903. gr. 8. XXIV und 655 SS. mit 51 Abbildungen. Mark 14.

Jahrgang 48, jetzt vollständig in 2 Teilen, 586 und 679 SS. mit 273 Abbildungen. Mark 28.

Joly, A., et **Lespieau, R.**, Nouveau précis de Chimie (notation atomique). Paris 1903. 12. 366 pg. av. figures. Mark 3,50.

Jones, H. C., Principles of Inorganic Chemistry. London 1903. 8. with figures. cloth. Mark 17,50.

Journal de Chimie physique, Electrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mécanique chimique, Stoechiométrie. Publié par **P. A. Guye**, avec la collaboration de H. W. Bakhuis-Roozeboon, D. Berthelot, J. H. van't Hoff et d'autres. Genève. — Tome I: 1903—1904 (8—10 nos.). Mark 20.

Schluſs der Redaktion: den 17. August 1903.

Dennstedt, M. 634.
Dewar, J. 613.
Fanto, R. 613.
Fischer, E. 617. 618. 621.
Frank, F. 628.
Freundler, P. 628.
Friedrich, K. 633.
Gautier, A. 638.
Gin, G. 642.
Granger, A. 613.
Gröger, M. 614.
Hartwich, C. 631.
Hassler, F. 634.
Hecht, J. 622.
Hladik, J. 617.
Ipatjew, W. 616.
Jacobi, C. 643.
Klimont, J. 629.
Lange, H. 643.
Loebl, E. 620.
Lühn, F. 628.
Maillard, L. 628.
Malmgren, S. M. 623.
Maquenne, L. 643.
Marckwald, E. 628.
Marquis, R. 634.
Meunier, J. 616.
Mühlhaeuser, O. 641.
Müller, A. 633. 642.
Müller, R. 629.
Nicolardot, P. 639.
Noll, H. 635.
Oppenheim, M. 641.
Petersen, J. 637.
Pick, P. 631.
Raab, H. 639.
Recoura, A. 613.
Rimini, E. 631.
Schaer, E. 633.
Schulten, A. de 612. 615.
Siegfeld, M. 640.
Simon, N. 631.
Skrabal, A. 636.
Slimmer, M. 621.
Sörensen, S. P. L. 636.
Soltzien, P. 612.
Sperling, F. 633.
Taboury 620.
Thibault, P. 621.
Van Haarst, J. 640.
Waegner, A. 642.
Wegner, M. 639.
Wegscheider, R. 622.
Wessely, L. 639.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 24. August 1908.

4f. E. 8798. **Kollodiumwolle**, Verfahren zum Löslichmachen von — in Alkohol zwecks Herstellung eines Tauchbades für Glühkörper. Fa. R. Eisenmann und Dr. Josef Bendix, Berlin. 11/11. 1902.

6b. H. 29864. **Maische.** Verfahren und Apparat zur Herstellung und Abläutern von —, insbesondere der Brauerei und Brennerei. Dr. Max Henius, Chicago. 6/2. 1908.

12e. T. 8145. **Gase**, Verfahren zur Reinigung und Trocknung von heissen —; Zus. z. Pat. 111825. Eduard Theisen, Baden-Baden. 19/4. 1902.

12i. K. 23955. **Silicium und Bor**, Verfahren zur Darstellung von — in kristallinischer Form. Karl August Kühne, Dresden. 2/10. 1902.

12q. L. 17882. **Nitro- und Amidokohlenwasserstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. M. Lilienfeld, Berlin. 24/10. 1902.

22b. B. 38202. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen — der Naphthalinreihe. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 10/12. 1902.

27. August 1908.

12q. C. 11294. **Phenole**, Verfahren zur Trennung der — des Steinkohlenteers von den Neutralölen. Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Ladenburg, Baden. 2/12. 1902.

22a. O. 4178. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung primärer — aus 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure. K. Oehler, Offenbach a. M. 18/8. 1903.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft«:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in 8° mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

In unserem Verlage ist erschienen:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 3 Mark.

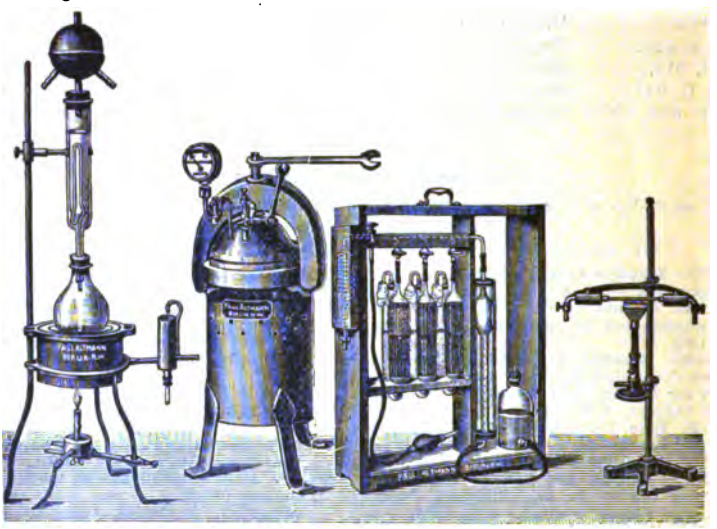
Eine wertvolle Arbeit, für jede chemische Fabrik von Wichtigkeit.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Dr. Sauer und Dr. Göckel,
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Messinstrumente** für Maass- und Gasanalyse, specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preislist. u. Angaben.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Lager-Kataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.
No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Auf Verlangen werden diese Kataloge gratis und franko gesandt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 11. S. 645—696.

Chemisches Central-Blatt.

1903. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**

in **Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.**

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Berlin. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Leipzig. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Zeschko (L.), Neue chemische Theorie 645.

Mc. Lauchlan (W. H.), Einfluſs von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom 647.

Berthelot, Beziehungen zwischen galvanischen Ketten mit mehreren Fll. 647.

Bouzat (A.), Druckkurven von univarianten Systemen mit einer Gasphase 647.

Denison (R. B.), Direkte Messung von Überführungszahlen 648.

Perman (E. Ph.), Verdampfung des W. im Luftstrome 648.

Ciamician (G.) u. Silber (P.), Chemische Lichtwirkungen 649.

Schükarew (A.), Der Zustand gasförmig-flüssig 649.

Zenghelis (C.), Chemische Rkk. bei extrem hohen Temperaturen 649.

Wickersheimer (E.), Neue Gesetze der Tonometrie 649.

Brown (J. C.), Direkte Methode zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme 650.

Richards (Th. W.), Gefrierpunkte verdünnter Lagg. 650.

Anorganische Chemie.

Kausch (O.), Darst. des Ozons auf elektrischem Wege 650.

Inglis (J. K. H.), Ozonbest., Löslichkeit und Rk. mit Wasserstoffsuperoxyd 651.

Tutton (A. E. H.), Kristallisiertes Ammoniumsulfat und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe 651.

Veley (V. H.) und Manley (J. J.), Physikalische und chemische Eigenschaften der starken Salpetersäure 651.

Francesconi (L.) u. Bresciani (G.), Neue praktische Methode zur Darst. von Nitrosylchlorid 651.

Barker (G. F.), Radioaktivität von Thoriummineralien 651.

Gernez (D.), Verb. zweier Körper, die sich durch Temperaturerhöhung bildet und unterhalb —79° zerfällt 652.

Chilesotti (A.), Elektrolytische Reduktion der sauren Legg. von Molybdänsäureanhydrid und über einige Verbb. des Molybdäntrichlorids 652.

Moissan (H.) und Manchot (W.), Darst. und Eigenschaften eines Rutheniumsilicids 653.

Organische Chemie.

Bone (W. A.) und Wheeler (R. V.), Langsame Oxydation des Methans bei niedrigen Temperaturen 653.

Thoms (H.) und Mannich (C.), Richtung der Wasserabspaltung aus hochmolekularen sekundären AA. 653.

Mannich (C.), Überführung des Nonylmethylketons in das isomere Oktyläthylketon 654.

Thoms (H.) u. Mannich (C.), 2-Aminoundekan und 2-Aminononan 655. — Kondensation hochmolekularer aliphatischer Ketone zu Verbb. vom Typus des Mesityloxyds 655.

Francesconi (L.) u. Cialdea (U.), Nitrosoorganische Anhydride 656.

Descudé (M.), Kondensationen mittels Zinkchlorid 656.

Lespieau (R.), Konstitution des Allylcyanids 657.

Kametaka (T.), Zus. der sogenannten Elaeomargarinsäure 657.

Allan (F. B.), Basische Oxalate des Wismuts 657.

Allan (F. B.) und De Lury (J. S.), Neues Doppeloxalat von Wismut und Kalium 658.

Allan (F. B.) und Phillips (T. A.), Neues Doppeloxalat von Wismut und Ammonium 658.

Bouveault (L.) und Wahl (A.), Isonitrosomalonsäureester und ihre Umwandlung in Mesoxalsäureester 658.

Purdie (Th.) u. Irvine (J. C.), Alkylierung der Zucker 659.

Purdie (Th.) und Bridgett (R. C.), Trimethyl-α-methylglucosid und Trimethylglucose 659.

Wogrinz (A.), Hydrolyse der Trisaccharide durch verdünnte Säuren 659.

Harries (C.) und Weiss (M.), Hydantoin und Isomerien bei den Methylhydantoinen 660.

Parone (E.), Einw. von nascierendem Acetylen auf Bzl. bei Ggw. von Aluminiumchlorid 662.

Wheeler (H. L.) und Jamieson (G. S.). Eine Klasse von Pseudothiobarnstoffen, die als normale Harnstoffe beschrieben worden sind 662.

Caven (R. M.), Phosphorsäureamidine 663.

Kipping (F. St.) u. Hunter (A. E.), Spaltung der α-Benzylmethylessigsäure 663.

Moureu (Ch.), Kondensation der Acetylenester mit den AA. 664.

Ullmann (F.), Neue Bildungsweise von Diphenylaminderivv. 664.

Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Cyklohexan und seine Chlorderivv. 664.

Brunel (L.), Einw. von Ammoniak auf das Äthylenoxyd des β-o-Cyklohexandiols 665.

Lowry (T. M.), Sesquikampforylhydroxylamin, ein Prod. der Selbstzers. des Nitrokampfers. Kampforyloximanhydrid. β-Brom-α'-nitrokampfer und β- und π-Bromkampforyloxim 665.

Lapworth (A.), Rkk., welche die Addition von Cyanwasserstoff an Kohlenstoffverbb. veranlassen 666.

Frank (F.) und Marckwald (E.), Neues Rohkautschukprod. von den Hochebenen Mexikos 666.

Oechsner de Coninck, Chinondiketone 666.

Perkin (A. G.), Phenolfarbstoffe 666.

Haber (F.), Theorie der Indigoreduktion 669.

Bülow (C.) u. Issler (G.), 2,4-substituierte 7-Oxychinoline 669.

Moureu (Ch.) und Valeur (A.), Sparteïn. Allgemeine Eigenschaften. Einw. einiger Reduktionsmittel 671.

Lenher (V.) und Titus (W.), Doppelhalogenide des Tellurs mit Alkaloiden 671.

Kossel (A.), Protamine und die Konstitution der Eiweifskörper 672.

Physiologische Chemie.

Posternak (S.), Phosphoorganischer Reservestoff der Chlorophyllpflanzen. Darstellungsverf. 673.

Thompson (G. W.), Zus. der Gallerte aus „umgeschlagenem" Leinöl 673.

Delacroix (G.), Prozesse der Gummib. 674.

Donard u. Labbé, Albuminoide Substanzen des Maiskorns 674.

Aso (K.), Chemische Natur der Oxydasen 674.

Lebbin, Bestandteile von Polygonum aviculare (Vogelknöterich), zugleich eine vergleichende Unters. über die russische und deutsche Pflanze 674. — Zwei Analysen der Wurzeln von Polygonum aviculare 675.

Loew (O.), Reizmittel des Pflanzenwachstums und deren praktische Anwendung 675.

André (G.), Unterss. über die Ernährung der durch Lichtmangel chlorotisch gewordenen Pflanzen 675.

Freund (E.), Neuer eisenhaltiger Blutfarbstoff 676.

Fano (G.) und Enriques (P.), Sogenannte Salzproteïnverbb. 676.

v. Linden (M. Gräfin), Die gelben und roten Farbstoffe der Vanessen 676.

Abelous (J. E.) und Ribaut (H.), Einfluſs der Temperatur auf die Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch die albuminoiden Substanzen, tierischen Organextrakte und Bierhefeextrakte in Ggw. von Schwefel 677.

Sihle (M.), Zwerchfelllähmung nach Ammoniakinhalation 678.

Chlopin (G. W.), Resultate der Prüfungen von 50 Teerfarbstoffen durch Verss. an Tieren und Menschen 678.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kwisda (A.), Gärungschemie 678.

Wehmer (C.), Sauerkrautgärung 678.

Wosnessensky (E.) und Elisseeff (E.), Atmungskoeffizienten verschiedener Hefe-rassen in Rollkulturen auf diversen Stickstoffnährsubstraten 679.

Barnard (J. E.) und de Morgan (H. R.), Bakterientötende Wirkung einiger ultravioletten Strahlen 679.
Gerlach (M.) und Vogel (J.), Vers. mit stickstoffbindenden Bakterien 679.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 679.
Paterson (A. G. C.), Unters. und Identifizierung von gepulverter Ipecacuanha 680.

Agrikulturchemie.

Aso (K.), Einfluſs des Verhältnisses zwischen Kalk und Magnesia auf das Wachstum des Maulbeerbaums 680.
Lehmann (M.), Tabakdüngungsverss. 680.
Hansen (J.) u. Hofmann (K.), Fütterungsversuche mit den bei dem Steffenschen Zuckergewinnungsverf. entstehenden Zuckerschnitzeln 681.
Hansen (J.), Hecker (H.) u. Hofmann (K.), Verwendung indischer Rapskuchen 681.
Volhard (J.), Einfluſs des Erhitzens auf die Löslichkeit stickstoffhaltiger Futterbestandteile in Pepsin-Salzsäure 681.

Analytische Chemie.

Forbes (F. B.) u. Pratt (G. H.), Best. von Kohlensäure im Trinkw. 682.
Andrews (L. W.), Titrationen mit Kaliumjodat 682.
Schöndorff (B.), Von Kutscher und Steudel beobachtete Unsicherheit in der Methode der Stickstoffbest. nach Kjeldahl 683.
Rupp (E.), Jodometrie des Phosphors 683.
Herzfelder (Armand-Dezsö), Best. freier Phosphorsäure und die Menge derselben in Superphosphaten 684.
Thorpe (T. E.), Best. des Arsens in Brennmaterialien 684.
Gautier (A.), Arsen im Meerwasser, im Steinsalz, Kochsalz, in den Mineralww. etc. Seine Best. in einigen gebräuchlichen Reagenzien 684.
Bertrand (G.), Anwendung der kalorimetrischen Bombe zum Nachw. der Ggw. von Arsen im Organismus 685.
Robin (L.), Trennung und gleichzeitige Best. des Baryts, Strontians und Kalks 685.
Vitali (D.), Nachw. von Zink in Vergiftungsfällen 685.
Rupp (E.), Jodometrische Best. des Zinks mit Ferrocyankalium 685. — Jodometrische Gehaltsbest. von Chloralhydrat 686.
Zetsche (F.), Best. des Acetons in W., Methyl- und Äthylalkohol 686.
Rupp (E.) und Schiedt (A.), Jodometrische Gehaltsbest. von Hydrargyrum cyanatum 687.
Ley (H.), Honigfälschungsfrage 687.
Mosso (A.) und Marro (G.), Analyse der Gase des Blutes unter verschiedenem Barometerdruck 687. — Veränderungen, welche in den Gasen des Blutes auf dem Gipfel des Monte Rosa eintreten 688.
Sherman (H. C.) und Falk (M. J.), Einfluſs der atmosphärischen Oxydation auf die Zus. und die Konstanten fetter Öle 688.
Maneuvrier (G.), Neue physikalische Methode zum Nachw. und zur Best. des Wasserzusatzes bei den Weinen 689.
Weber (C. O.), Analyse von Kautschukwaren 689.
Kollo (C.), Identitätsnachw. organischer Arzneimittel, gestützt auf die Immediatanalyse 690.
Straub (W.), Neue Methode des quantitativen Nachw. von Phosphor in öliger Lsg. 690.
Jolles (A.) und Oppenheim (M.), Eiweiſsgehalt des Blutes Syphilitischer 690.

Technische Chemie.

Stillman (J. M.) und Cox (A. J.), Gewisse Faktoren, welche die Fällung von Calcium und Magnesium durch Natriumcarbonat beeinflussen 691.
Carulla (F. J. R.), Unvorhergesehene Gefahrenquelle bei den Schwefelsäuresaturatoren für Ammoniak 691.
Toch (M.), Rostschutz von Eisen und Stahl 691.
Hájek (C.), Fischfett und seine Verarbeitung in der Fettindustrie 691.
Frank (F.) und Marckwald (E.), Verwendung von Teer und Teerölen in der Kautschukwarenindustrie 692.
Frank (F.), Torfmoor als Kraft- und Lichtzentrale 692. — Torfverkokungsverf. 692.
O'Neill (E.), Californisches Petroleum 692.
Martius (L.), Neues Verf. zur quantitativen Best. von Staub in Gasen 693.

Patente.

Goffin (M.), geb. Fichefet und Caël (J.), Darst. künstlicher Kohle aus Fäkalien und Abfallstoffen 693*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Salzen der hydroschwefligen S. in fester Form 693*. 694*.
Valentiner & Schwarz, Darst. reiner, hochgrädigster Salpetersäure 694*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Natriumoxyd 694*.
Burschell (E.), Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel 695*.
Feld (W.), Überführung des in Destillationsgasen oder Verbrennungsgasen enthaltenen Cyans in lösliche Eisencyanverbb. 695*.
Laszczynski (St.), Elektrolytische Gewinnung von Metallen, insbesondere Kupfer und Zink, aus ihren Erzen mittels unlöslicher Anoden 696*.
Weinrich (M.), Verf., Rohrzucker durch Kalk zu reinigen und vor Invertierung zu schützen 696*.

Namenregister.

Abelous, J. E. 677.
Allan, F. B. 657. 658.
André, G. 675.
Andrews, L. W. 682.
Aso, K. 674. 680.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 693. 694.
Barker, G. F. 651.
Barnard, J. E. 679.
Berthelot 647.
Bertrand, G. 685.
Bone, W. A. 653.
Bouveault, L. 658.
Bouzat, A. 647.
Bresciani, G. 651.
Bridgett, R. C. 659.
Brown, J. C. 650.
Brunel, L. 665.
Bülow, C. 669.
Burschell, E. 695.
Čaěl, J. 693.
Carulla, F. J. R. 691.
Caven, R. M. 663.
Chilesotti, A. 652.
Chlopin, G. W. 678.
Cialdea, U. 656.
Ciamician, G. 649.
Cox, A. J. 691.
Delacroix, G. 674.
De Lury, J. S. 658.
Denison, R. B. 648.
Descudé, M. 656.
Donard 674.
Elisseeff, E. 679.
Enriques, P. 676.
Falk, M. J. 688.
Fano, G. 676.
Feld, W. 695.
Forbes, F. B. 682.
Francesconi, L. 651. 656.
Frank, F. 666. 692.
Freund, E. 676.
Gautier, A. 684.
Gerlach, M. 679.
Gernez, D. 652.
Goffin, M. geb. Fichefet 693.
Haber, F. 669.
Hájek, C. 691.
Hansen, J. 681.
Harries, C. 660.
Hecker, H. 681.
Herzfelder, Armand-Dezsö 684.
Hofmann, K. 681.
Hunter, A. E. 663.
Inglis, J. K. H. 651.
Irvine, J. C. 659.
Isaler, G. 669.
Jamieson, G. S. 662.
Jolles, A. 690.
Kametaka, T. 657.
Kausch, O. 650.
Kipping, F. St. 663.
Kollo, C. 690.
Kossel, A. 672.
Kwisda, A. 678.
Labbé 674.
Lapworth, A. 666.
Laszczynski, St. 696.
Lebbin 674. 675.
Lehmann, M. 680.
Lenher, V. 671.
Lespieau, R. 657.
Ley, H. 687.
Linden, M. Gräfin v. 676.
Loew, O. 675.
Lowry, T. M. 665.
Mailhe, A. 664.
Manchot, W. 653.
Maneuvrier, G. 689.
Manley, J. J. 651.
Mannich, C. 653. 654. 655.
Marckwald, E. 666. 692.
Marro, G. 687. 688.
Martius, L. 693.
Mc. Lauchlan, W. H. 647.
Meyer, E. v. 647.
Moissan, H. 653.
Morgan, H. R. de 679.
Mosso, A. 687. 688.
Moureu, Ch. 664. 671.
Oechsner de Coninck 666.
O'Neill, E. 692.
Oppenheim, M. 690.
Parone, E. 662.
Paterson, A. G. C. 680.
Perkin, A. G. 666.
Perman, E. Ph. 648.
Phillips, T. A. 658.
Posternak, S. 673.
Pratt, G. H. 682.
Purdie, Th. 659.
Ribaut, H. 677.
Richards, Th. W. 650.
Robin, L. 685.
Rupp, E. 683. 685. 686. 687.
Sabatier, P. 664.
Schiedt, A. 687.
Schöndorff, B. 683.
Schükarew, A. 649.
Sherman, H. C. 688.
Sihle, M. 678.
Silber, P. 649.
Stillman, J. M. 691.
Straub, W. 690.
Thompson, G. W. 673.
Thoma, H. 653. 655.
Thorpe, T. E. 684.
Titus, W. 671.
Toch, M. 691.
Tutton, A. E. H. 651.
Ullmann, F. 664.
Valentiner & Schwarz 694.
Valeur, A. 671.
Veley, V. H. 651.
Vitali, D. 685.
Vogel, J. 679.
Volhard, J. 681.
Wahl, A. 658.
Weber, C. O. 689.
Wehmer, C. 678.
Weinrich, M. 696.
Weiss, M. 660.
Wheeler, H. L. 662.
Wheeler, R. V. 653.
Wickersheimer, E. 649.
Wogrinz, A. 659.
Wosnessensky, E. 679.
Zenghelis, C. 649.
Zeschko, L. 645.
Zetsche, F. 686.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 31. August 1903.

22a. K. 24188. **Azofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —, welche einen Pseudoazimidobenzolrest enthalten. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 5/11. 1902.

22d. K. 24649. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Isolierung eines gelben schwefelhaltigen —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 2/2. 1903.

8. September 1903.

12o. C. 10895. **Methylenhippursäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 17/12. 01.

12o. F. 16765. **Trimethylcyclohexenoncarbonsäureester**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/9. 02.

12o. F. 16798. **Anthrachinonderivate**, Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16/7. 02.

12q. F. 17201. **Aminen**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von — der Fettreihe. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 2/2. 03.

22b. C. 11408. **Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe**. Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 17/1. 03.

22g. V. 4910. **Gelatine**, Verfahren, um — und Gelatoidfolien spiegelnden Hochglanz zu geben. Vereinigte Gelatine-, Gelatoidfolien- & Filterfabriken A.-G., Hanau a. M. 1/12. 02.

23d. H. 29755. **Ölsäure**, Verfahren zur Überführung von — und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren mittels Schwefelsäure. Carl Hardt jun., Wien. 19/1. 03.

26a. S. 16637. **Wassergas**, Verfahren zur Erzeugung von — durch Hindurchleiten von überhitztem Wasserdampf durch den auf die glühende Brennstoffschicht aufgeschütteten frischen Brennstoff. Société internationale du gaz d'eau brevets Strache Sté. Ame., Brüssel. 28/6. 02.

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. Nr. 11. 9. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ludwig Zeschko, *Neue chemische Theorie.* Einige kurze Mitteilungen aus der in sich abgeschlossenen ersten Hälfte des demnächst unter dem gleichen Titel erscheinenden Buches. Diese neue Theorie bezweckt die Vereinigung der unitaren Strukturtheorie mit der Theorie des chemischen Dualismus u. berücksichtigt nicht nur die materielle Tatsache des Atoms, sondern auch das zwischen den Atomen in ihren Valenzkräften, jedoch ohne Aufgabe ihrer doppelten materiellen Grundlage je zweier Atome, Tätige, Dyne: Die Atomkonstanten werden zu Dynenkonstanten. Behufs Durchführung des Dualismus innerhalb des unitären Systems wird folgende Änderung der Valenzen der Elemente nötig:

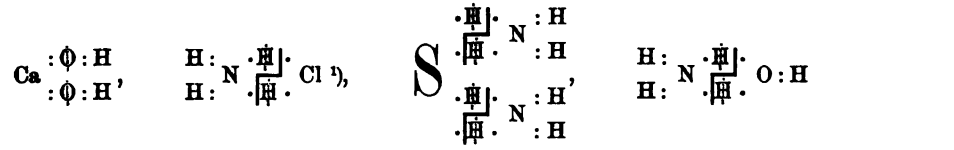
H, K, Na, Li u. s. w., Cl, Br, J, F, wie überhaupt die einwertigen, werden zweiwertig.

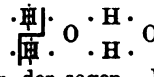
C, Si u. s. w., O, S, Se, Te; Pt, Pd · · ·; Mg, Ca, Ba, Sr u. s. w. kurz, die bisher vier- und die bisher zweiwertigen werden vierwertig.

N, P, Sb, As; Al, Cr u. s. w., die bisher dreiwertigen werden sechswertig.

Bei dieser neuen Valenzlehre bleibt die Valenz durchweg konstant.

A. Kurze Betrachtung einiger der typischen, durch die neuen Valenzen gegebenen Verhältnisse der Grundstoffe mit Ausnahme des Kohlenstoffs. Nach der neuen Theorie ergeben sich folgende Formeln für z. B. Ätzkalk, Salmiak, Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$, Ammoniumhydroxyd:

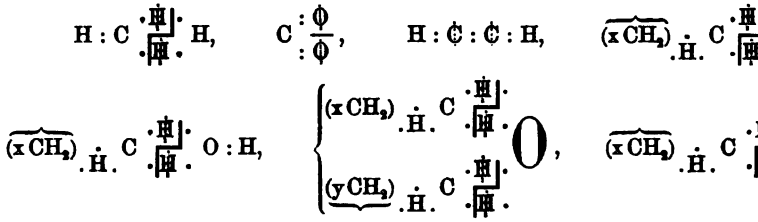


Auch Kristallwasserverbb. erscheinen als unitar und dual gebildet darstellbar, z. B. $ClH + 2H_2O$ als  . — Ähnlich soll auch die „Associationstheorie" der Lsgg. der sogen. „Elektrolyte" in einer weiteren der Physikochemie gewidmeten Arbeit erwiesen werden.

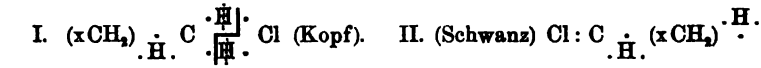
B. Kohlenstoff- oder organische Chemie. Maßgebend für die Valenzbest. werden das Äthylen, C_2H_4, und das Kohlenoxyd, CO. Die Paraffine

[1]) Die punktierte, durch die Atome hindurchgehende Linie ist eine dynische oder statische, die volle zwischen den Atomen die ihr entsprechende dynamische oder Prozeßlinie; beide scheiden die Qualitäten, aus denen die Verb., das Molekül, zusammengesetzt ist: jene dynisch, diese dynamisch.

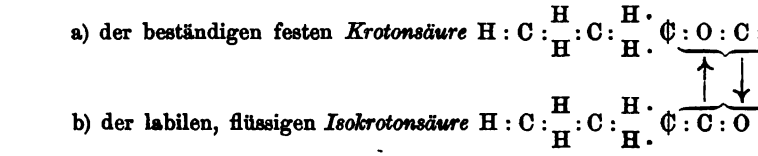
sind dual, d. h. bestehen aus zwei verschiedenen Dynengattungen: a) aus den kohlenwasserstofflichen, $(CH_2)_n$, und b) aus der wasserstofflichen, H_2, bezw. sauerstofflichen $\frac{O_2}{2}$, d. h. allgemein aus $(CH_2)_n + H_2$. Die Äthylene besitzen nur die kohlenwasserstoffliche, d. h. $(CH_2)_n$, die Acetylene dagegen neben dieser noch die dynische Kohlenstoffqualität: $(CH_2)_n + \frac{C_2}{2}$. Die übrigen einfachen organischen Verbb., Derivate der Paraffingruppe, haben an Stelle der dynisch elementaren H_2-Qualität andere Qualitäten, wie die des W., Chlorwasserstoffs, Ammoniaks etc. Es ergeben sich danach für Methan, Kohlendioxyd, Acetylen, Paraffine, Alkohole, Äther, Amine z. B. folgende Formeln:



An Stelle der C-Kette der Strukturtheorie ist die KW-stoffkette getreten. Die im Kopf- und Schwanzende differenzierten Paraffine geben in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen zwei Reihen isomerer Monohalogene, von denen die einen, die am Kopfende halogenisierten, die Halogenwasserstoffsäureester das Cl-Atom durch Vermittlung der H-Atome mit dem C-Atom verbunden enthalten (Formel I.), und es daher leicht schon mit schwachen Basen herausgeben. Die andere Gattung dagegen (Formel II.) gibt das Cl selbst unter dem Einfluß der stärksten Basen nicht heraus, weil dasselbe direkt an das C-Atom gebunden ist, und kein Ester vorliegt.



Den Schwerpunkt dieser „strukturbinären" — Zusammenfassung aus strukturtheoretisch und binärtheoretisch — Formeln erblickt Vf. in ihrer Erklärungsfähigkeit für die metameren Isomerieerscheinungen. Der bedeutende Energieunterschied der ineinander umwandelbaren Metameren ist z. B. mit den strukturtheoretischen, bezw. stereochemischen Formeln der Maleïn- und Fumarsäure nicht in Einklang zu bringen. Bei der neuen Formulierung z. B.:



liegt der Unterschied in den Bestandteilen der Umsetzungsgruppen $:\dot{C}:O:C:\dot{\Phi}$ und $\dot{C}:C:O:\dot{\Phi}$. Die Krotonsäure besitzt drei kohlenoxydische Dynenpaare, die Isokrotonsäure nur eins, das, da es in beiden Gruppen sich gleich bleibt, nicht weiter in Betracht kommt; die beiden anderen peripheren Gruppen sind hingegen die elementaren Dynen der zwei hier vertretenen Grundstoffe des „Kohlenstoffs" C_2 und des „Sauerstoffs" O_2. Deren materielle Elemente bilden beide Umsetzungsgruppen einmal in ihrem „verbundenen" Zustande als kohlenoxydische Dynen

$2\text{¢}:\phi$ und dann in den beiden getrennten Zuständen $\text{¢}:\text{¢}$ und $\phi:\phi$. In der einen Umsetzungsgruppe ist aller elementardynamisch vorhandene C mit allem in gleicher Weise vorhandenen O chemisch associiert, während in der anderen äquivalente Mengen dieser Grundstoffe dynischelementar oder unverbunden sind; somit ist in dem Molekül noch nicht oxydierter C und auch die gerade zu dessen Oxydation benötigte Menge O vorhanden. Beim Übergang der beiden zusammengehörigen Moleküle geht daher derselbe chemische Prozefs „innerhalb des Moleküls" — daher Intramolekelchemie — vor sich, welcher extramolekular auf 2 Mol. verteilt:

$$\underset{\text{2 Moleküle}}{C_2 + O_2} \longrightarrow \underset{\text{2 Moleküle}}{CO + CO} = 2CO$$

einen wohlbekannten chemischen Vorgang darbietet, mit dem sich von selbst die Vorstellung eines grofsen Energieverkehrs verbindet.

In einer Anmerkung weist **E. von Meyer** darauf hin, dafs diese Strukturbinärtheorie vor allem die Probe des Experiments wird bestehen müssen. (J. pr. Chem. [2] **68**. 120—29. 15/7. [Juni.] Laibach.) ROTH.

W. H. Mc. Lauchlan, *Über den Einfluſs von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom.* Die Löslichkeit des H_2S in W. und Salzlsgg. wurde teils durch Messung des Dampfdruckes des H_2S, teils direkt bestimmt. Um den H_2S-Druck zu bestimmen, leitete Vf. elektrolytisch entwickelten Wasserstoff durch die Lsgg. von H_2S und absorbierte den durch den Wasserstoff mitgeführten H_2S in Kupfersulfatlsgg., deren Leitfähigkeitszunahme infolge der B. von freier H_2SO_4 durch Abscheidung des Schwefelkupfers ein Mafs für den H_2S-Gehalt des Gasstromes ergab. Das an einer Bleikathode und einer Bleischwammanode in 12%ig. Schwefelsäure entwickelte Gas war frei von Sauerstoff. Für die wss. und die salzhaltigen Lsgg. von H_2S gilt das HENRYsche Gesetz; d. h. für einen bestimmten Salzgehalt ist bei wechselndem H_2S-Gehalt der Lsg. der H_2S-Druck diesem proportional. Salze erniedrigen das Lösungsvermögen des W. für H_2S. Die durch ein Molekül des Salzes herbeigeführte relative Löslichkeitserniedrigung ist bei den verschiedenen Salzen verschieden. Die Reihenfolge der Salze nach den molekularen Löslichkeitserniedrigungen ist etwa die gleiche wie gegen Ammoniak und einige andere Stoffe. Auch der Einfluſs von Salzen auf die Löslichkeit von Jod u. Brom wurde untersucht. Hier findet teils eine Erhöhung, teils eine Erniedrigung der Löslichkeit statt. Auch die Löslichkeit von H_2S und von J_2 in Gemischen von W. und A., resp. von W. und Essigsäure wurde gemessen, ohne dafs einfache Ergebnisse aus den Messungen abgeleitet werden konnten. Die Änderung der Löslichkeitsbeeinflussung mit der Temperatur kann nicht als Kriterium für die B. chemischer Verbb. zwischen den gelösten Stoffen oder zwischen diesem u. dem Lösungsmittel angesehen werden, da auch da, wo die B. solcher Verbb. aus anderen Gründen wahrscheinlich ist, der Temperaturkoeffizient der Löslichkeitsbeeinflussung verschwindend ist. (Z. physik. Ch. **44**. 600—32. 4/8. Breslau. ABEGG.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Beziehungen zwischen galvanischen Ketten mit mehreren Flüssigkeiten. Beziehungen zwischen aus denselben Flüssigkeiten aufgebauten galvanischen Ketten.* Die mitgeteilten Messungen und Berechnungen bilden eine Fortsetzung und Erweiterung der früher (vergl. SS. 174. 233. 274) veröffentlichten Arbeiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 285—92. [12/8.*].) MITTASCH.

A. Bouzat, *Druckkurven von univarianten Systemen mit einer Gasphase.* Die Kurven der Dissociation von Systemen fest $\rightleftarrows$ fest + gasf. und die der Sublimation fest $\rightleftarrows$ gasf. (s. SS. 176. 479) bilden eine Gruppe für sich, der sich als

2. Gruppe Rkk. fl. $\rightleftarrows$ fest + gasf., als eine 3. Rkk. fest $\rightleftarrows$ fl. + gasf. gegenüberstellen. Die 2. und 3. Gruppe unterscheiden sich von der 1. durch das Auftreten einer Phase veränderlicher Zus. (der fl., die mehr oder weniger gasf. oder feste Substanz gel. enthält); hierdurch wird das allgemein geltende Gesetz einigermafsen modifiziert, aber nicht aufgehoben. Für die 2. u. 3. Gruppe werden einige Beispiele angeführt. Rkk. fl. $\rightleftarrows$ fl. + gasf. sind bisher unbekannt. Allgemein gilt der Satz, dafs das Verhältnis der gleichem Druck entsprechenden absoluten Temperaturen für zwei Systeme derselben Gruppe konstant ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 322—24. [12/8.*].) MITTASCH.

R. B. Denison, *Beiträge zur direkten Messung von Überführungszahlen.* Nach den von LODGE, MASSON (Z. physik. Ch. **29**. 501; C. **99**. II. 513) und STEELE (Z. physik. Ch. **40**. 689; C. **1902**. II. 87) ausgebildeten Methoden läfst sich die Ionengeschwindigkeit direkt durch Beobachtung der Verschiebung einer Grenze zwischen zwei Lsgg. messen. STEELE verwendete wss. Lsgg., die sich zwischen gelatinierten Lsgg. befinden. Dabei kann dadurch ein Fehler eintreten, dafs durch den Strom nicht nur die Ionen bewegt werden, sondern dafs die gesamte Fl. durch die gelatinierte M., wie durch ein anderes Diaphragma kataphoretisch hindurch getrieben wird. Findet diese Kataphorese nach der Kathode zu statt, so wird die Wanderung der Grenze zwischen den Anionen scheinbar verlangsamt und zwischen den Kationen beschleunigt. Der Vf. prüfte in wie weit die Kataphorese, die direkt gemessen wurde, die Resultate von STEELE beeinflufst haben kann und ob durch sie die Abweichungen von den Ergebnissen von HITTORF erklärt werden können. (Vgl. ABEGG u. GANS, Z. physik. Ch. **40**. 737; C. **1902**. II. 88.) Tatsächlich ergab sich, dafs bei den einfachen Alkalisalzen mit Ausnahme der Lithiumsalze die Korrektion für die Kataphorese ausreicht, um nach der Methode von STEELE richtige Überführungszahlen zu erhalten. Dagegen erhält man bei Lsgg., in denen komplexe Salze oder Hydrolyse auftreten, Zahlen, die mit denen von HITTORF nicht übereinstimmen, die aber noch nicht als zuverlässig anzusehen sind, weil die mathematische Theorie des Einflusses der komplexen Ionen noch nicht ausgebildet ist. In Gelee sind die Zahlen von den in wss. Lösung erhaltenen verschieden. Ist die Gelee flüssig, so sind beide Zahlen gleich. Bei fester Gelee ist die Zahl von der Konzentration an Gelatine unabhängig. Man erhält in Gelee meist eine für das Anion zu grofse Überführungszahl; da man auch in konz. gelatinefreien Lsgg. dasselbe findet, scheint es, dafs in den Fällen die Reibung der einzelnen Ionenarten eine Rolle spielt. Es ist wahrscheinlich, dafs die Gelatine Bestandteil der Kationen gewisser Salze durch Komplexbildung wird. (Z. physik. Ch. **44**. 575—99. 4/8. Breslau. ABEGG.) BODLÄNDER.

Edgar Philip Perman, *Verdampfung des Wassers im Luftstrome.* Vf. verwendete einen Thermostaten mit Temperaturkonstanz von 0,01°, in welchem sich einige Waschflaschen mit reinem W. befanden; durch diese wurde ein bestimmtes Volumen Luft gesogen und der mitgeführte Wasserdampf in Absorptionsgefäfsen mit konz. H_2SO_4 aufgenommen. Die einzelnen Teile des App., der durch Figuren veranschaulicht wird, waren zusammengeschmolzen; durch Kontrollverss. wurde festgestellt, dafs die Sättigung der Luft mit Wasserdampf sehr rasch erfolgt, u. die Luft bei Anwendung einiger hinter einander geschalteter Flaschen völlig die Temperatur des W. annimmt; die Temperatur wurde von 20—90° variiert. Aus den beobachteten Daten (Gewicht des kondensierten W., Druck im Aspirator u. in der letzten Saugflasche, Temperatur und Volumen der durchgesogenen Luft) wurde der Dampfdruck des W. unter Voraussetzung der Gültigkeit des DALTONschen Gesetzes

wie der Annahme berechnet, daſs die DD. des gesättigten Dampfes n. ist. Die Berechnung ergab namentlich bei höheren Temperaturen, wo die Beetst. genauer sind, gute Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Werten von REGNAULT-BROCH (korr.); als mittlere Dampfdrucke wurden die Zahlen gefunden:

Temperatur	20°	30°	40,66°	50°	60°	70°	80,10°	90°
Dampfdruck	17,61	31,88	57,34	92,39	148,94	233,98	357,1	526,3 mm.

Hierdurch wird einerseits die *Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes* für Wasserdampf und Luft, andererseits die Tatsache erwiesen, daſs die DD. des Wasserdampfes in der Mischung n. ist, woraus weiter mit gröſster Wahrscheinlichkeit folgt, daſs die D. gesättigten Wasserdampfes auch ohne andere Beimengungen bis zur Temperatur von 90° völlig oder nahezu n. ist. (Proc. Royal Soc. London **72**. 72—83. 31/7. [4/2.].) MITTASCH.

G. Ciamician und **Paolo Silber**, *Chemische Lichtwirkungen. II. Mitteilung.* (Gaz. chim. ital. **33**. I. 354—79. — C. **1901**. I. 1190; **1902**. I. 1190.) ROTH.

A. Schükarew, *Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig.* Als *kritische Wärme* bezeichnet Vf. die Wärmemenge, die nötig ist, um die molekulare Menge eines Stoffes von Zimmertemperatur in den kritischen Zustand überzuführen. Zur Messung diente ein von LOUGUININE angegebenes Verf., bei welchem die zu untersuchende Substanz in Platinfläschchen, die mit einer langen, spiralig gewundenen Kapillare versehen waren, erhitzt wurden. Die Einfüllung erfolgte wie die Füllung von Glasröhrchen für die Elementaranalyse. Zugeschmolzen wurde die Kapillare vor dem Gebläse mit einem Stückchen Gold. Das Gefäſs wurde in einer besonderen Heizvorrichtung auf 5° über die kritische Temperatur erhitzt und in das Kalorimeter gebracht. Untersucht wurden Isopropylalkohol, Aceton, Methylalkohol und Äthyläther. Die kritische Wärme sinkt, wenn die Menge der in einem bestimmten Volumen enthaltenen Substanz steigt. Sie ist kleiner als die Wärme, welche aufzuwenden ist, um die Substanz aus dem fl. Zustand bei Zimmertemperatur in Dampf von Atmosphärendruck bei der Zimmertemperatur zu verwandeln. Die Differenz beider Wärmen ist dem Volumen der im verschlossenen Gefäſs enthaltenen Fl. umgekehrt proportional. Diese Beziehung gilt aber nicht mehr, wenn man die Wärmen bei tieferen Temperaturen als der kritischen vergleicht. (Z. physik. Ch. **44**. 548—62. 4/8. Moskau. Lab. von LOUGUININE.) BODLÄNDER.

C. Zenghelis, *Chemische Reaktionen bei extrem hohen Temperaturen.* Die gewünschten hohen Temperaturen wurden durch Verbrennung von Al-Pulver in einem stark erhitzten, hessischen Tiegel unter Durchleitung eines O-Stromes erzielt. Bei dieser Temperatur, die wenigstens so hoch wie im elektrischen Lichtbogen ist, schmelzen und verdampfen Pt, Kalk und Magnesia, wobei ein groſser Teil von Kalk und Magnesia in Aluminat übergeht, auch der Tiegel schmolz durch. O verwandelt sich zum groſsen Teil in Ozon. Durch Verbrennung von Al mit 15% Graphit oder Ruſs entsteht Al-Carbid, mit (nachträglich zugeführtem) N gibt Al Nitrid. In CO und CO_2 brennt Al unter B. von Al_2O_3 und Al-Carbid, ähnlich in NO und N_2O unter B. von Al_2O_3 und Nitrid. (Elektrochem. Ztschr. **10**. 109. August.) MITTASCH.

E. Wickersheimer, *Neue Gesetze der Tonometrie.* Auf Grund der „Tonometrie“ RAOULTs werden zwei neue Gesetze abgeleitet, von denen das erste lautet: Die zur Abscheidung eines gleichen Bruchteiles des Lösungsmittels in festem oder dampfförmigem Zustande aus der Lsg. erforderlichen Wärmemengen stehen im Ver-

hältnis des Quadrats der absoluten Erstarrungs- oder Siedetemperaturen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 319—22. [12/8.*].) MITTASCH.

James Campbell Brown, *Eine direkte Methode zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme.* Mittels der S. 178 angegebenen Methode, die in der vorliegenden Abhandlung ausführlicher beschrieben wird, hat der Vf. die latente Verdampfungswärme von 13 Alkoholen, 7 Säuren und 28 Estern bestimmt; die Resultate sind in nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

Alkohole		Säuren	
Methylalkohol	262,2	Ameisensäure	120,37
Äthylalkohol	216,4	Essigsäure	97,05
Propylalkohol	166,3	Propionsäure	128,93
Isopropylalkohol	161,1	Buttersäure	113,96
Butylalkohol	143,25	Isobuttersäure	111,5
Isobutylalkohol	138,4	n-Valeriansäure	103,1
Sekundärer Butylalkohol	136,2	Isovaleriansäure	101,03
Tertiärer Butylalkohol	130,4		
Isoamylalkohol [1])	125,1		
Isoamylalkohol [2])	124,7		
n-Heptylalkohol	105		
n-Oktylalkohol	97,46		
Sekundärer Oktylalkohol	94,48		

[1]) Hauptsächlich inaktiv. — [2]) Hauptsächlich aktiv.

Ester		Ester	
Methylformiat	110,45	Propylpropionat	73,73
Methylacetat	98,26	Butylacetat	73,9
Äthylformiat	100,1	Isobutylacetat	72,46
Methylpropionat	89	Isoamylformiat	73,75
Äthylacetat	88,37	Äthylisovalerat	67,84
Propylformiat	90,36	Propylbutyrat	68,29
Methylisobutyrat	79,07	Isoamylacetat	69
Methylbutyrat	79,75	Isobutylisobutyrat	63,4
Äthylpropionat	80,3	Isobutylbutyrat	64,59
Propylacetat	80,45	Isoamylpropionat	65,31
Isobutylformiat	80,12	Isobutylisovalerat	60,41
Methylisovalerat	72,38	Isoamylbutyrat	61,79
Äthylisobutyrat	71,95	Äthylcaprylat	60,46
Äthylbutyrat	73,65	Äthylnonylat	50,08

Innerhalb einer isomeren Gruppe ist die latente Verdampfungswärme niedriger, wenn das mit dem O-Atom verbundene Radikal das einfachere und das mit dem C-Atom verknüpfte das kompliziertere ist; Seitenketten erniedrigen sowohl bei den Estern, wie auch bei den AA. und SS. die latente Verdampfungswärme isomerer Verbb. (J. Chem. Soc. London **83**. 987—94. August. Liverpool. University College.) HENLE.

Theodor William Richards, *Die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen.* (Z. physik. Ch. **44**. 563—70. 4/8. — C. **1903**. I. 948.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

O. Kausch, *Die Darstellung des Ozons auf elektrischem Wege.* (Forts. von Elektrochem. Ztschr. **10**. 3; C. **1903**. I. 1167.) Es wird weiter eine Anzahl Ozoni-

satoren eingehend beschrieben und im einzelnen gezeigt, wie eine stetige Vervollkommnung der Darstellungsmethoden des Ozons stattgefunden hat. (Elektrochem. Ztschr. **10**. 95—100. Juli. 113—19. August.) MITTASCH.

John Kenneth Harold Inglis, *Notizen über Ozon. Bestimmung, Löslichkeit und Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd.* (J. Chem. Soc. London **83**. 1010—14. August. London W. C. University College. — C. **1903**. II. 325.) HENLE.

Alfred Edwin Howard Tutton, *Kristallisiertes Ammoniumsulfat und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 325.) Von den zahlreichen Konstanten, welche Vf. für das kristallisierte *Ammoniumsulfat* wie auch für das in W. gel. Salz ermittelte, seien die folgenden angeführt: 100 g W. lösen bei 8,2° 73,8 g $(NH_4)_2SO_4$; eine 35%ig. wss. Lsg. hat D^{20}_4. 1,2030, das kristallisierte Salz D^{20}_4. 1,7687; das Verhältnis der morphologischen Achsen ist a : b : c = 0,5635 : 1 : 0,7319, das Molekularvolumen 74,63; der Durchschnittsbrechungsindex für Na-Licht ist 1,5256, das mittlere Brechungsäquivalent für das kristallisierte Salz 39,06 und für das in W. gel. Salz 39,67. (J. Chem. Soc. London **83**. 1049—74. August.) HENLE.

Victor Herbert Veley und **John Job Manley**, *Einige physikalischen und chemischen Eigenschaften der starken Salpetersäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 326.) Eine annähernd 100%ig. Salpetersäure nitriert Baumwolle direkt ohne Zusatz von H_2SO_4; es scheint, daſs auf diese Weise direkt nitrierte Baumwolle ebenso entzündlich ist wie gewöhnliche Schieſsbaumwolle. (J. Chem. Soc. London **83**. 1015—21. August.) HENLE.

L. Francesconi u. **G. Bresciani**, *Eine neue praktische Methode zur Darstellung von Nitrosylchlorid.* Die bisherigen Methoden sind entweder zu umständlich oder liefern unreine Produkte. Vff. stellen NOCl, analog der Darst. von $COCl_2$ nach PATERNÒ (Gaz. chim. ital. **1**. [1878]), durch direkte Einw. von Cl auf NO bei Ggw. von Kohle dar. Um dabei aber gute (bis 100%) Ausbeuten zu erlangen, ist folgendes zu beachten: a) Die angewandte Tierkohle muſs feinkörnig und im Ofen bei 150° getrocknet sein. — b) Die Gase u. der innere Teil des App. müssen trocken sein. Die Entw. der Gase muſs regelmäſsig und im Verhältnis von 2 Vol. NO auf 1 Cl sein. — c) Die Tierkohle ist bei einer Temperatur zwischen 40—50° (höher als 35 und niederer als 70°) zu halten. — d) Das Cl ist zweckmäſsig aus MnO_2 und konz. rauchender HCl zu bereiten, um leichter einen kontinuierlichen regelmäſsigen Gasstrom zu erhalten und ein starkes Erhitzen des Entw.-App. zu vermeiden. — e) Etwas Druck begünstigt die B. und Kondensation des NOCl. Behufs Analyse wurden etwa 50 g des NOCl fraktioniert destilliert, in verschiedenen, vorher gewogenen Röhren aufgefangen, die Röhren dann zugeschm., wieder gewogen, dann in geeigneter Weise mit Eisw. in Berührung gebracht und in den nach Öffnen der Röhren gebildeten Zersetzungsprodd. des NOCl durch W. (HCl u. HNO_3) der Cl-Gehalt nach VOLHARD bestimmt. NOCl, Kp_{751}. —5,6°, kondensiert sich bei sehr starker Abkühlung zu einer sehr beweglichen, rubinroten Fl. und erstarrt in flüssiger Luft zu einer citronengelben, festen M., F. —60 bis —61°. Die kritische Temperatur wurde zu +163—164°, die D. in Übereinstimmung mit den Angaben von SUDBOROUGH und MILLAR gefunden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 75—80. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

George F. Barker, *Radioaktivität von Thoriummineralien.* Nach einem geschichtlichen Rückblick auf diesbezügliche Forschungen berichtet Vf. über eigene, mittels der photographischen Methode an folgenden Thormineralien angestellte

Verss.: Uraninit, Gummit, Autunit, Euxenit, Thorit, Samarskit u. Orangit; in jedem Falle war eine mehr oder weniger starke Wirkung zu beobachten; die Durchdringungsfähigkeit der Strahlen war verschieden. Um die Richtigkeit der Angabe von HOFMANN und ZERBAN zu prüfen, dafs die Radioaktivität des Th eine sekundäre, von gleichzeitig anwesendem U induzierte sei, untersuchte Vf. U-freien Monazitsand von Brasilien u. Nordcarolina, sowie hieraus gewonnene Präparate: reines Th, Ammoniumthoriumnitrat und Thoriumoxalat. Auch hier war in jedem Falle Radioaktivität nachzuweisen, so dafs die Behauptung von HOFMANN und ZERBAN nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse nicht aufrecht zu erhalten ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 161—68. August. [22/4.*].) MITTASCH.

D. Gernez, *Über eine Verbindung zweier Körper, die sich durch Temperaturerhöhung bildet und unterhalb —79° zerfällt.* Wie Vf. kürzlich (S. 97) gezeigt hat, lassen sich mit zahlreichen Lösungsmitteln Lsgg. des HgJ_2 herstellen, die beim Abkühlen bei allen Temperaturen bis zu —192° herab das Jodid in der gelben, unbeständigen Form ausscheiden. Die Acetonlsgg. besitzen aufserdem bei tiefen Temperaturen besondere Eigentümlichkeiten, die Vf. ausführlich beschreibt und die sich wie folgt erklären lassen. Bringt man eine Acetonlsg. von rotem HgJ_2 in fl. Luft, so erstarrt sie zu einer fast weifsen M. Nimmt man das Röhrchen aus der fl. Luft wieder heraus, so färbt sich der Inhalt allmählich citronengelb und verflüssigt sich bei —94,9° (F. des Acetons). Anstatt dafs sich aber gelbes HgJ_2 abscheidet, bildet sich jetzt eine feste, orangegelbe *Molekularverbindung des HgJ_2 mit Aceton*, die indessen nur innerhalb enger Temperaturgrenzen beständig ist und bereits unterhalb —79° wieder zerfällt. Gleichzeitig scheidet sich festes gelbes HgJ_2 ab, das nach längerer Zeit rot wird. Die orangegelbe Molekularverb. scheint bei Temperaturen unterhalb derjenigen, wo sie entsteht, beständig zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 255—57. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Chilesotti, *Über die elektrolytische Reduktion der sauren Lösungen von Molybdänsäureanhydrid und über einige Verbindungen des Molybdäntrichlorids.* I. u. II. Mitteilung. Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lsg. von Molybdänsäureanhydrid in HCl mit einer Hg-Kathode u. einer Stromdichte von 1—2 Amp. pro qdm entsteht eine Lsg. von *Molybdäntrichlorid*, das, bisher nur auf trockenem Wege erhältlich, sich nicht unverändert lösen liefs. Ein näheres Studium dieses Trichlorids u. seiner Doppelsalze (s. unten im experimentellen Teil) lassen neu die Analogie zwischen dem Molybdän und dem *Chrom* hervortreten.

Experimenteller Teil. Die bei der elektrolytischen Reduktion von 20 g Molybdänsäureanhydrid in 150 ccm konz. HCl, D. 1,192, nach dem Auffüllen mit W. auf 200 ccm unter obigen Bedingungen entstehende rote Lsg. ergab beim Eindampfen im Wasserbade einen amorphen, braunen Rückstand, l. in W. und in A., dagegen beim Verdampfen über H_2SO_4 einen braunen, noch nicht untersuchten, kristallin., zerfliefslichen Rückstand. Dieselbe trivalente Mo-Verb. entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion einer 10%ig. Ammoniummolybdatlsg. in 30%ig. H_2SO_4. Die Natur derselben folgt aus ihrem Verhalten gegen $KMnO_4$, aus der Zus. der Doppelsalze u. der Übereinstimmung der Lsg. mit der durch Reduktion von MoO_3 in HCl erhaltenen roten Lsg. Zur Analyse der Doppelsalze fällt man vorher das mit HNO_3 oder H_2O_2 oxydierte Molybdän als Sulfid mittels $(NH_4)_2S$ oder H_2S. — Doppelsalze. K-Salz, K_3MoCl_6. B. Zu 35 ccm einer 30%ig. Lsg. von $MoCl_3$ fügt man 100 ccm einer 9%ig. KCl-Lsg., konz. auf dem Wasserbade u. sättigt mit trockenem HCl-Gas. Rote Kriställchen. Ru-Salz, $MoCl_5Rb_2 \cdot H_2O$. B. aus der $MoCl_3$-Lsg. mittels RbCl a) als rote Kristallkrusten und b) als kristallinisches, rotes Pulver. Cs-Salz, $MoCl_5Cs_2 \cdot H_2O$, entsteht in drei ähnlichen roten, mehr oder

weniger kristallinischen Formen. Aus den Mutterlaugen dieses wie auch des K-Salzes wurden noch mittels HCl-Gases fast schwarze Doppelverbb. von anscheinend anderer Zus. abgeschieden. NH_4-Salz, $MoCl_5(NH_4)_2 \cdot H_2O$. B. aus der frisch bereiteten u. konz. Lsg. von $MoCl_3$ auf Zusatz von 0,5 g NH_4Cl auf je 1 ccm derselben (1 ccm = 0,3 g Mo). Unter anderen Bedingungen entstehen Gemische verschiedener Salze. Ziegelrotes Pulver. — Die beschriebenen Doppelsalze geben anscheinend alle dieselben Rkk., z. B. Ndd. mit Merkurosalzen, Bleiacetat, $CuSO_4$, Ag-Salzen. K- und NH_4-Salz sind sll., Rb- u. Cs-Salze weniger l. in W., sämtlich aber fast unl. in A. und Ä. Die sich in der Wärme zers. wss. Lsgg. der Salze werden durch $FeCl_3$ blau gefärbt; Ferricyankalium färbt intensiv rotbraun, Hydroxylaminchlorhydrat oxydiert lebhaft unter Gasentw. Eine Best. des Mo in den Salzen mittels $KMnO_4$ ist nicht durchführbar. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 22—26. 67—73. Turin. Elektrochem. Lab. des R. Museo industriale italiano.) ROTH.

Henri Moissan und **Wilhelm Manchot**, *Darstellung und Eigenschaften eines Rutheniumsilicids.* Zur Darst. des Rutheniumsilicids, RuSi, erhitzt man ein Gemisch von 1,5 g pulverisiertem Ru und 7 g kristallisiertem Si in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen 2—3 Minuten lang durch einen Strom von 600 Amp. u. 120 Volt, bis die M. ruhig fließt, und behandelt das erkaltete Reaktionsprodukt mit Natronlauge und darauf mit einem HF-HNO_3-Gemisch. Dem obigen Gemisch ist ein solches von 1,5 g Ru, 15 g Si u. 5 g Cu noch vorzuziehen. Weiße, metallglänzende Prismen, D^4. 5,40, ritzt Bergkristall, Topas und Rubin, nicht aber Diamant, verflüchtigt sich im elektrischen Ofen. Das Rutheniumsilicid, RuSi, ist ein außerordentlich beständiger Körper. Er wird von Kaliumhypochlorit nicht, von einem HF-HNO_3-Gemisch erst in der Hitze u. auch dann nur langsam angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 229—32. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

William A. Bone und **Richard V. Wheeler**, *Die langsame Oxydation des Methans bei niedrigen Temperaturen. Teil II.* (J. Chem. Soc. London **83**. 1074—87. August. Manchester. The OWENS College. — C. **1903**. II. 334.) HENLE.

H. Thoms u. **C. Mannich**, *Über die Richtung der Wasserabspaltung aus hochmolekularen sekundären Alkoholen.* Anläßlich einer Arbeit über die Ketone des äther. Rautenöles, das Nonylmethyl- u. Heptylmethylketon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2144; Ber. Dtsch. pharm. Ges. **11**. 3; C. **1902**. II. 260; **1901**. I. 524) haben die Vff. Darstellung, Eigenschaften und Rkk. der zugehörigen sekundären AA. näher untersucht. Sie geben zunächst neue Darstellungsvorschriften für die beiden Carbinole, nach welchen diese in guter Ausbeute zu erhalten sind. Sodann wurde die Richtung der Wasserabspaltung ermittelt; als wasserabspaltendes Mittel diente 60%ig. H_2SO_4. Es zeigt sich, daß von den zwei theoretischen Möglichkeiten:

1. $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_8H_{17} = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_8H_{17} + H_2O$
2. $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_8H_{17} = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_{17} + H_2O$

beim Nonylmethylcarbinol die der zweiten Gleichung entsprechende in erster Linie bevorzugt wird, so daß also die doppelte Bindung zwischen das zweite und dritte C-Atom der Kette tritt; in geringer Menge (4% der gesamten Kohlenwasserstoffmenge) entsteht ein isomerer KW-stoff $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_8H_{17}$, dessen Entstehung gemäß Gleichung 1 erfolgt; außerdem wurde festgestellt, daß noch in untergeordneter

Menge der zugehörige Äther, $C_{22}H_{46}O$, gebildet wird. Die Konstitution des nach Gleichung 1 entstehenden KW-stoffs $C_{11}H_{22}$ wurde durch Oxydation desselben mit 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. ermittelt. Die isolierte S. wurde über das Chlorid in das Amid verwandelt, welches nach wiederholtem Umkristallisieren rein war und den F. des Pelargonsäureamids (F. 98—99°) zeigte. Die Anwesenheit des isomeren KW-stoffs in dem von der Wasserabspaltung herrührenden Gemisch bestimmten die Vff. auf einem Umwege. Sie bromierten das KW-stoffgemisch und entzogen ihm die beiden Br-Atome wieder durch Erhitzen mit KOH. Dabei mußte, falls 1-Undecylen wirklich vorhanden war, ein Undekin der Formel $CH:C\cdot C_9H_{19}$ gebildet werden, dessen Vorhandensein sich durch ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. oder CuCl-Lsg. (als Reagenzien für KW-stoffe mit dreifacher Bindung am Ende) leicht nachweisen lassen mußte. Der nach dem erwähnten Verf. erhaltene KW-stoff $C_{11}H_{20}$ gab keinerlei Fällung mit den genannten Reagenzien. Jedoch entstand mit dem von BÉHAL als noch empfindlicheres Reagens auf solche KW-stoffe vorgeschlagenen alkoh. $AgNO_3$ ein weißer Nd. Beim Heptylmethylcarbinol liegen die Verhältnisse ganz ähnlich; das entstandene Nonylen liefert bei der Oxydation Önanthylsäure, die durch das Amid charakterisiert wurde; ob ein isomeres 1-Nonylen daneben entsteht, konnte hier wegen Materialmangel nicht ermittelt werden.

Experimenteller Teil. *Amidoguanidinverb. des Nonylmethylketons* entsteht leicht durch Kondensation der Komponenten; F. 79°; reagiert stark alkalisch; Pikrat. F. 148—149°. — *Aminoguanidinverb. des Heptylmethylketons.* F. 66—67°; Pikrat derselben F. 154°.

Zur Reduktion des Nonylmethylketons zum *Nonylmethylcarbinol* trägt man Na in die äthylalkoh. Lsg. des ersteren ein und destilliert mit Wasserdampf, nachdem man das feste, braune Rk.-Prod. vorher mit W. zerlegt hatte. Ausbeute 75% der Theorie; farblose, optisch-inaktive Fl. von eigentümlichem Geruch; Kp_{14}. 120°; unl. in Wasser. D^{18}. 0,8263. — *Heptylmethylcarbinol*, analog dargestellt. Kp_{10}. 87,5°. Kp. 193—194°.

Nonylmethylcarbinol wurde sodann 8 Stdn. mit der fünffachen Menge 60%ig. H_2SO_4 gekocht, das oben schwimmende Öl isoliert und nach dem Trocknen fraktioniert; es zerfällt in 2 Teile; ein größerer vom Kp_{14}. 78,5° ist fast reines *2-Undecylen*, $C_{11}H_{22}$, ein kleinerer, hoher sd. Teil vom Kp_{10}. 198—200° enthält den *Äther*, $C_{22}H_{46}O$; schwach gelbliche Fl.

2-Undecylen nimmt in Chlf.-Lsg. unter Erwärmung glatt 2 Br-Atome auf, das Dibromid, $C_{11}H_{22}Br_2$, bildet eine farblose Fl. vom Kp_9. 145—146°. Durch Erhitzen mit 10%ig. alkoholischem KOH auf dem Wasserbade erhält man ein Öl (Kp_{20}. 122—127°) der Zus. $C_{11}H_{21}Br$, welches mit gepulvertem Kali im Glycerinbade nochmals 2 Tage auf 150° erhitzt wurde. Nach mehrmaliger Fraktionierung erhält man ein bei 199—200° sd. halogenfreies Öl, dessen (4% hoher) Gehalt an 1-Undekin durch Fällen mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. nachgewiesen werden kann. Der nicht fällbare Teil besteht aus dem KW-stoff $CH_3\cdot C:C\cdot C_8H_{17}$ (vgl. das folgende Ref.).

Bei Einwirkung von 60%ig. H_2SO_4 auf Heptylmethylcarbinol entsteht analog *2-Nonylen*, C_9H_{18}; wenig angenehm riechende Fl. vom Kp. 147—148°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2544—50. 25/7. [14/7.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

C. Mannich, *Überführung des Nonylmethylketons in das isomere Oktyläthylketon.* Durch Wasserabspaltung mittels H_2SO_4 entsteht aus dem Nonylmethylcarbinol ein Gemisch von zwei isomeren KW-stoffen, welches durch Br-Addition und darauffolgende HBr-Entziehung ein Öl der Zus. $C_{11}H_{20}$ liefert, in welchem ca. 4% eines KW-stoffs $CH:C\cdot C_9H_{19}$ nachweisbar sind (vgl. das vorstehende Ref.). Die Konstitution des durch alkoh. $AgNO_3$-Lsg. nicht fällbaren Anteils wurde auf dem Wege der Oxydation ermittelt. Als Spaltungsstücke wurden *Pelargonsäure*, als Amid (F.

98—99°) charakterisiert und *Essigsäure* in Form ihres charakteristischen Ag-Salzes nachgewiesen, erhalten. Dadurch erweist sich der KW-stoff unzweideutig als *2-Undekin*, $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C_8H_{17}$; farblose, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtige Fl. von unangenehmem Geruch; Kp. 199—201°; $Kp_{10,5}$. 81,5°. Dibromid, $CH_3 \cdot CBr : CBr \cdot C_8H_{17}$. B. durch Addition von Br in Chlf.-Lsg.; Kp_{11}. 137—139°. — Durch Behandlung des 2-Undekins mit 94%ig. H_2SO_4 unter Eiskühlung entsteht im Sinne des Schemas: $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C_8H_{17} \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_8H_{17}, CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_8H_{17}$, ein Gemisch zweier isomerer Ketone, Nonylmethylketon und *Oktyläthylketon*. Die Trennung erfolgt mittels Na-Bisulfit, mit dem sich das letztere nicht verbindet. Das *Oktyläthylketon*, $C_{11}H_{22}O$, bildet eine sehr angenehm riechende Fl. vom Ep. +4,5°; Kp_{11}. 104—106°; reagiert leicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid, indessen entstehen keine einheitlichen Verbb.; liefert durch Oxydation mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 als Hauptreaktionsprodukt Caprylsäure, wodurch seine Konstitution erwiesen ist. Brom wirkt substituierend. Die Ausbeute an Oktyläthylketon bei Nonylmethylketon als Ausgangsprodukt (vgl. das vorstehende Ref.) beträgt 25%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2551—53. 25/7. [14/7.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

HÖNIGSBERGER.

H. Thoms u. **C. Mannich**, *Über 2-Aminoundekan und 2-Amininononan*. Die beiden Verbb. entstehen durch Reduktion der Oxime des Nonylmethylketons, bezw. Heptylmethylketons mit Na in alkoh.-essigsaurer Lsg. bei 70—75°. *2-Aminoundekan* bildet eine farblose Fl. vom Kp_{26}. 113—114°; reagiert stark alkalisch, zieht CO_2 rasch an und reizt die Atmungsorgane heftig. Chloroplatinat, $C_{22}H_{50}N_2PtCl_6$. Blättchen aus h. W.; schwärzt sich bei 240°, ohne zu schm., zl. in A., swl. in k. W. Pikrat, $C_{17}H_{28}O_7N_4$; F. 111°; fast unl. in W. *2-Amininononan*, farbloses, stark alkal. Öl vom Kp_{11}. 69—69,5°. Chlorhydrat zerfließlich. Chloroplatinat, $C_{18}H_{44}N_2PtCl_6$. Nadeln aus HCl-haltigem W.; schwärzt sich bei 210—220°. Pikrat, $C_{15}H_{24}O_7N_4$. F. 108,5—109,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2554—55. 25/7. [14/7.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

HÖNIGSBERGER.

H. Thoms u. **C. Mannich**, *Über die Kondensation hochmolekularer aliphatischer Ketone zu Verbindungen vom Typus des Mesityloxyds*. Durch Kondensation zweier Moleküle Nonylmethylketon entsteht ein ungesättigtes *Keton* der Formel $C_{22}H_{42}O$ und der Konstitution $C_9H_{19}C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_9H_{19}$, analog wie aus Aceton Mesityloxyd sich bildet. Die Kondensation erfolgt durch trockene HCl innerhalb 6 Wochen. Das im Vakuum destillierte Keton bildet eine farblose Fl. von schwachem Geruch; Kp_{10}. 214—216°; D^{15}. 0,8514; verbindet sich auch nach wochenlangem Stehen nicht mit Na-Bisulfit; addiert HCl, die Additionsverb. ist jedoch nicht unzersetzt flüchtig. Das Vorhandensein der Carbonylgruppe in dem Keton wurde, da Semicarbazon, Oxim und Hydrazon fl. sind, mit Amidoguanidin nachgewiesen. Das Pikrat der *Amidoguanidinverb.*, $C_{29}H_{49}O_7N$, entsteht durch Erhitzen des Ketons mit salzsaurem Amidoguanidin in alkoh. Lsg. bei Ggw. von wenig HCl und Versetzen der mit NaOH und W. zers. Verb. mit Pikrinsäure; gelbe Kristalle aus Methylalkohol vom F. 125—126°. Durch Erhitzen mit 60%ig. H_2SO_4 läßt sich das Keton $C_{22}H_{42}O$ wieder in Nonylmethylketon zurückverwandeln. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Caprinsäure, CO_2 u. geringe Mengen Essigsäure. Eine S. mit 12 C-Atomen, welche hätte entstehen sollen, wenn die Oxydation wie beim Mesityloxyd verlaufen wäre, konnte nicht aufgefunden werden. Das Heptylmethylketon liefert in analoger Rk. ein *Keton*, $C_{18}H_{34}O = C_7H_{15}C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_7H_{15}$; ein Unterschied gegenüber dem ersterwähnten Keton besteht hier darin, daß die HCl-Additionsverb. beim Destillieren den HCl nicht quantitativ abgibt. Pikrat der Amidoguanidinverbindung $C_{25}H_{41}O_7N_7$; Kristalle vom F. 130—131°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2555—58. 25/7. [14/7.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

HÖNIGSBERGER.

L. Francesconi u. U. Cialdea, *Über die nitrosoorganischen Anhydride.* Diese gemischten Anhydride entstehen allgemein durch Einw. von Nitrosylchlorid auf die Silbersalze der betreffenden organischen SS., so z. B. das *Nitrosoacetanhydrid*, CH_3COONO, gemäfs der Gleichung $CH_3COOAg + NOCl = CH_3COONO + AgCl$ bei Einw. von NOCl auf das durch eine Kältemischung gekühlte Silberacetat. Goldgelbe Fl., $C_2H_3O_3N$, am direkten Licht u. langsamer im diffusen sich zers. in Acetanhydrid und Salpetrigsäureanhydrid; beim Erhitzen als Dampf heftig explodierend. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 74—75. Rom. Chem. Univ.-Inst.) Roth.

Marcel Descudé, *Kondensationen mittels Zinkchlorid.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. Bull. Soc. Chim. Paris s. C. **1901**. I. 1265; II. 269. 682; **1902**. I. 256. 974. 1319; II. 933. 1381; **1903**. I. 224. 232. 439. 500; II. 342.) Nachzutragen ist folgendes. Einw. der Säurechloride auf die Ketone: Die Ketone reagieren auf Acetylchlorid in Ggw. von $ZnCl_2$ mit grofser Energie. Die in der Hitze rasch, in der Kälte langsam verlaufende Rk. führt zu unbeständigen Chlorderivaten, die bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge in die *Äthylenketone* $C_nH_{2n-2}O$ (n = eine gerade Zahl über 6) u. $C_nH_{2n-4}O$ (n = eine ungerade Zahl über 9) verwandelt werden. So entstehen aus 2 Mol. Aceton, 1 Mol. Acetylchlorid und 50 g $ZnCl_2$ in der Kälte (Kühlen durch k. W.) zunächst neben Essigsäure die unbeständigen Chlorderivate, $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot C(Cl)(CH_3)_2$, die mit Wasserdampf überdestilliert u. mit überschüssiger alkoh. Kalilauge einige Minuten bis nahe zum Sieden erhitzt werden u. dabei in ein Gemisch von *Mesityloxyd* u. *Phoron* übergehen. Aus je 100 g Methyläthylketon u. Acetylchlorid entsteht in Ggw. von 40 g $ZnCl_2$ als Hauptprod. das nächst höhere Homologe des Mesityloxyds, $C_8H_{14}O$, Kp. 166°, D^{15}. 0,870, neben einer geringen Menge des Phoronhomologen, $C_{11}H_{18}O$. Methylpropylketon liefert unter den gleichen Bedingungen als Hauptprod. das Mesityloxydhomologe $C_{10}H_{18}O$, angenehm riechende Fl., Kp. 196—200°, D. < W., u. eine geringe Menge des Phoronhomologen, $C_{13}H_{22}O$, Kp. oberhalb 300°, D. < W., Geruch schwach. Aus Methylisopropylketon entsteht das bereits von Pawlow beschriebene Isomere $C_{10}H_{18}O = [(CH_3)_2CH](CH_3)C:CH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 189—191°.

Methylendiacetat: Farblose Fl., D^{20}. 1,132, ist anfangs geruchlos, riecht aber nach kurzer Zeit stechend nach Art des Formaldehyds, Geschmack brennend, aromatisch, wl. in W., l. in A. und Ä. in allen Verhältnissen. Liefert beim Erhitzen mit PbO im Rohr Bleiacetat und Polyoxymethylen, beim Erhitzen mit W. im Rohr Essigsäure und Polyoxymethylen. Reagiert mit konz. H_2SO_4 unter B. von Essigsäure und *saurem Methylensulfat*, $CH_2(HSO_4)_2$, mit alkoh. NH_3 in der Kälte unter B. von Hexamethylentetramin, Acetamid u. Ammoniumacetat, mit Anilin in Ggw. von Ä. unter B. von Acetanilid und *polymerisiertem Phenylmethylenimin*, $(C_7H_7N)_n$, amorphe, an der Luft sich gelb färbende M., unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in Essigsäure mit blutroter Farbe, schmilzt unscharf bei höherer Temperatur.

Methylenchlorbenzoat, farblose, bewegliche, geruchlose, stark lichtbrechende Fl., Kp_{10}. 116°, D^{20}. 1,236. — Das *Methylendibenzoat* zeichnet sich durch aufserordentlich starke Doppelbrechung und durch einen besonders grofsen Löslichkeitsunterschied in sd. und k. A. aus. Bildet mit konz. H_2SO_4 Benzoesäure und saures Methylensulfat, reagiert mit wss. NH_3 in der gleichen Weise wie mit alkoh. NH_3. Das *Asotrimethylentribenzamid* läfst sich auch direkt durch Erhitzen eines Gemisches von Benzamid und Hexamethylentetramin auf nahezu 200° darstellen:

$$6C_6H_5CONH_2 + N_4(CH_2)_6 = 2NH_3 + 2(C_6H_5CONHCH_2)_3N.$$

Auf eine äth. Lsg. von Anilin reagiert Methylenchlorbenzoat unter B. von Benzanilid, $C_6H_5NHCOC_6H_5$, Anilinchlorhydrat und -benzoat.

Benzoate: Saures Methylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH_3CH_3 + C_6H_5COOH$, F. 110°. — Saures Dimethylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH_2(CH_3)_2 + C_6H_5COOH$, Nadeln, F. 127°. — Saures Trimethylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH(CH_3)_3 + C_6H_5COOH$, fischartig riechende Blättchen, F. 113°. — Saures Äthylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH_3C_2H_5 + C_6H_5COOH$, zerfliefsliche Nadeln, F. 92°. — Saures Diäthylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH_2(C_2H_5)_2 + C_6H_5COOH$, Nadeln, F. 100—101°. — Dipropylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH_2(C_3H_7)_2$, Prismen, F. 107—108°. — Isobutylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH_3C_4H_9$, Nadeln, F. 135—136°. — Diisobutylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH_2(C_4H_9)_2$, monokline Prismen, F. 92—93°. — Benzylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH_3CH_2C_6H_5$, Nadeln, F. 128°. — Neutrales Dibenzylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH_2(CH_2C_6H_5)_2$, Nadeln, F. 94°. — Saures Dibenzylaminbenzoat, $C_6H_5COO \cdot NH_2(CH_2C_6H_5)_2 + C_6H_5COOH$, klinorhombische Kristalle, F. 111°. — Die Benzoate der primären Amine bilden nicht derart grofse Kristalle, wie die Benzoate der sekundären Amine; sie sind fast unl. in den organischen Lösungsmitteln, dagegen ll. in W. und A. Die Benzoate der sekundären Amine sind im allgemeinen zl. in den organischen Lösungsmitteln, insbesondere nimmt ihre Löslichkeit in Ä. mit dem Molekulargewicht des Amins zu; sie sind, vor allem die sauren Salze, weniger ll. in W., als die Salze der primären Amine. A. ist in allen Fällen ein sehr gutes Lösungsmittel. — Bei den Molekulargewichtsbestst. ergab sich, dafs die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in Bzl. und Äthylendibromid bei allen Benzoaten bedeutend unter n. war, und zwar waren die Fehler beim Äthylendibromid noch gröfser, als beim Bzl.; sie nahmen mit steigendem Molekulargewicht der Salze ab. (Ann. Chim. Phys. [7] **29**. 486—560. August.) DÜSTERBEHN.

R. Lespieau, *Über die Konstitution des Allylcyanids.* Vf. erhielt, als er 84 g völlig trocknen Broms innerhalb 9 Stdn. auf 39 g Allylcyanid, welches über P_2O_5 destilliert worden war, in Ggw. von viel Chlf. bei —14 bis —10° einwirken liefs, neben Monobromsubstitutionsprodd. das *Nitril* $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$, $Kp_{20,5}$. 138,5 bis 139° (S. 106). Ein qualitativ gleiches Resultat wurde erhalten, wenn die Rk. mit weniger trocknem Ausgangsmaterial bei +10 bis +30° ausgeführt wurde. Vf. zieht aus seinen Verss. den Schlufs, dafs die von KEKULÉ und von PALMER — letzterer hat bei der Einw. von Br das Nitril $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CN$ erhalten — dem Allylcyanid zuerteilte Formel $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CN$ falsch u. durch die folgende — $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CN$ — zu ersetzen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 262 bis 263. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

Tokuhei Kametaka, *Die Zusammensetzung der sogenannten Elaeomargarinsäure.* Die durch Verseifen des japanischen Holzöls mit alkoh. Kali zu gewinnende, schon von verschiedenen Autoren und neuerdings von MAQUENNE (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 696; C. **1902**. II. 1364) untersuchte sogenannte *Elaiomargarinsäure* entspricht in ihrer Zus. weder der von CLOËZ (C. r. d. l'Acad. des sciences **83**. 943) angegebenen Formel $C_{17}H_{30}O_2$, noch der von MAQUENNE angegebenen Formel $C_{18}H_{30}O_2$, sondern es kommt ihr die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ zu, und sie stellt ein Stereoisomeres der Linolsäure dar. Sie kristallisiert aus A. in weifsen Blättchen vom F. 43—44°, liefert mit Br in Eisessiglsg. ein bei 114°, dem F. des Linolsäuretetrabromids, schm. Additionsprod. $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ u. gibt bei der Oxydation Sativinsäure, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, u. Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$. (J. Chem. Soc. London **83**. 1042—45. August. Tokio. Höhere Normalschule.) HENLE.

F. B. Allan, *Die basischen Oxalate des Wismuts.* SOUCHAY und LENSSON (LIEBIGs Ann. **105**. 245) haben ein im lufttrocknen Zustande der Formel $B_2O_3 \cdot 3C_2O_3 \cdot 7^1/_2H_2O$ entsprechend zusammengesetztes, neutrales Wismutoxalat dargestellt,

das beim Kochen mit W. in das basische Salz $Bi_2O_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot H_2O$ übergeht. Es gelang Vf. nicht, nach den Angaben von SOUCHAY u. LENSSON von basischem Salz freies, neutrales Salz zu erhalten, trotzdem mit konz. Oxalsäurelsg. mehrere Tage lang geschüttelt wurde. In analoger Weise wie bei Unterss. der Nitrate (Amer. Chem. J. **25**. 307; C. **1901**. I. 1086) und der Sulfate des Wismuts (Amer. Chem. J. **27**. 284; C. **1902**. I. 1268) hat Vf. den Reaktionsverlauf beim Rühren des basisches Salz enthaltenden Wismutoxalats mit W. oder Oxalsäurelsgg. untersucht. Bei 50° ist das basische Salz $Bi_2O_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot H_2O$ im Gleichgewicht mit Oxalsäurelsgg. bis zu 0,085 n., bei 75° bis zu wenigstens 0,135 n.

MILLER und KENRICK (Trans. Roy. Soc. Canada 1901) haben gezeigt, daſs die Zahl der möglichen Phasen nicht verändert wird, wenn zur fl. Phase ein neuer Konstituent gebracht wird, der nicht in die feste Phase übergeht. Dieser Fall tritt ein, wenn $Bi_2O_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot H_2O$ mit verd. NH_3 gerührt wird, ein divariantes System enthält dann nur eine feste Phase. Nach zweitägigem Rühren von 1 g $Bi_2O_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot H_2O$ mit 0,0462—0,138 n. NH_3 entspricht die Zus. der festen Phase dem Salze $3Bi_2O_3 \cdot 2C_2O_3$, ein *basisches Wismutoxalat*, das noch nicht beschrieben worden ist. Da auch sehr verd. NH_3 auf das neue Salz einwirkt, muſs die Wirkung des NH_3 durch Zusatz eines NH_4-Salzes (100 ccm 0,028 n. Ammoniumoxalat) abgeschwächt werden. Die B. noch stärker basischer Salze konnte weder bei der Einw. von stärkerem NH_3, noch von KOH beobachtet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 722—29. Juli. [Mai.] Chem. Lab. Univ. of Toronto.) ALEXANDER.

F. B. Allan und **J. S. De Lury**, *Ein neues Doppeloxalat von Wismut und Kalium.* Durch Kochen von Wismutoxalat mit 20—23%ig. Kaliumoxalatlsg. haben Vff. ein Doppelsalz erhalten, das der Formel $Bi_2(C_2O_4)_3K_2C_2O_4 \cdot 9^1/_2H_2O$ entsprechend zusammengesetzt ist. Die von SOUCHAY und LENSSON (LIEBIGS Ann. **105**. 245) beschriebenen Salze $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 7K_2C_2O_4 \cdot 24H_2O$ u. $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 11K_2C_2O_4 \cdot 24H_2O$ sind wahrscheinlich Gemische des beschriebenen Salzes mit Kaliumoxalat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 728—29. Juli. [Mai.] Chem. Lab. Univ. of Toronto.) ALEXANDER.

F. B. Allan und **T. A. Phillips**, *Ein neues Doppeloxalat von Wismut und Ammonium.* Beim Kochen von Wismutoxalat mit 4%iger Ammoniumoxalatlsg. entsteht das Doppelsalz $Bi_2(C_2O_4)_3(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 8H_2O$. Gesättigte Ammoniumoxalatlsg. gibt bei 50° dasselbe Doppelsalz, beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheidet sich jedoch ein Gemisch dieses Salzes mit Ammoniumoxalat aus. Das von SOUCHAY und LENSSON (LIEBIGS Ann. **105**. 245) beschriebene Doppelsalz $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 9(NH_4)_2 \cdot C_2O_4 \cdot 24H_2O$ ist wahrscheinlich ebenfalls ein solches Gemisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 729—30. Juli. [Mai.] Chem. Lab. Univ. of Toronto.) ALEXANDER.

L. Bouveault und **A. Wahl**, *Über die Isonitrosomalonsäureester und ihre Umwandlung in Mesoxalsäureester.* Vff. haben die Mesoxalsäureester durch Verseifung ihrer Oxime, der Isonitrosomalonsäureester, darzustellen versucht. — Zur Darst. des *Isonitrosomalonsäureäthylesters*, der bereits von CONRAD und BISCHOFF und von STEYRER und SENG beschrieben worden ist, lösten Vff. Malonsäureäthylester in 1 Mol. Natriumäthylat, behandelten die Lsg. bei 20—25° mit Methylnitrit, entfernten den A. durch Dest. im Vakuum und zers. den Rückstand mit W. u. verd. HCl. Ausbeute 85—90%. Farbl., dickliches Öl, Kp_{12}. 172° ohne Zers., D^4_0. 1,206, unl. in W., mischbar mit den organischen Lösungsmitteln. Der Rückstand der Alkoholdest. ist das saure Na-Salz $HON : C(COOC_2H_5)_2$ + $NaON : C(COOC_2H_5)_2$, feine, weiſse Nadeln aus A., zers. sich mit W. in das gelbe, neutrale Na-Salz und den freien Isonitrosoester. Sättigt man den Isonitrosomalonsäureester bei 0° mit NO_2 u. läſst dann die Rk. bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur zu Ende

gehen, so erhält man bei der fraktionierten Dest. *Mesoxalsäureäthylester* (Hydrat, F. 57°) und *Nitromalonsäureäthylester*, Kp_{14}. 133—135° (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1051; C. **1901**. I. 1196). — Der auf analoge Weise gewonnene *Isonitrosomalonsäuremethylester*, weiſse Nadeln aus Ä. + PAe., F. 67°, Kp_{18}. 168°, l. in W., bildet ein beständiges, neutrales Na-Salz, $NaON : C(COOCH_3)_2 + 2H_2O$, gelbe Kristalle aus A. oder W., besitzt also einen stärker sauren Charakter, als der Äthylester. Bei der Einw. von NO_2 entsteht nur wenig *Nitromalonsäuremethylester;* das Hauptprod. der Rk. ist ein Gemisch des *Mesoxalsäuremethylesters* und seines *Hydrats.* Letzteres kristallisiert aus Ä. + PAe. in groſsen Tafeln, F. 81°, ll. in W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 196—98. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

Thomas Purdie und **James C. Irvine**, *Die Alkylierung der Zucker.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 346; in dem letzten Satze dieses Referats muſs es statt „die eine Hälfte des Glucosemoleküls" heiſsen: „die Glucosehälfte des Moleküls".) *Trimethyl-α-methylglucosid*, $C_{10}H_{20}O_6$ (I.), hat D^{30}_4. 1,1656, ist l. in W., A., Ä. und zeigte ohne Lösungsmittel $[\alpha]_D^{30} = +129{,}8°$. — *Tetramethyl-α-methyl-*

$$\text{I.}\quad CH_2OH\cdot CHOCH_2\cdot \underbrace{CH\cdot CHOCH_3\cdot CHOCH_3\cdot CHOCH_3}_{O}$$

$$\text{II.}\quad CH_2OCH_2\cdot CHOCH_3\cdot \underbrace{CH\cdot CHOCH_3\cdot CHOCH_3\cdot CHOCH_3}_{O}$$

glucosid, $C_{11}H_{22}O_6$ (II.), hat D^{20}_4. 1,10, und ist l. in W., A., Ä.; mit verschiedenen Präparaten ausgeführte Bestst. des Drehvermögens ergaben abweichende Resultate, ohne Lösungsmittel wurde einmal $[\alpha]_D^{20} = +128{,}1°$, ein zweites Mal $+140{,}6°$ ermittelt. — *Tetramethylglucose*, $C_{10}H_{20}O_6 = CH_2OCH_3\cdot CHOCH_3\cdot CHOH\cdot CHOCH_3\cdot CHOCH_3\cdot CHO$, ist ll. in organ. Lösungmitteln auſser Lg., zeigt in A. $[\alpha]_D^{20} = +78{,}2°$ (c = 5,0083) u. wird durch Bromwasser zu *Tetramethylgluconsäurelakton*,

$$CH_2OCH_3\cdot CHOCH_3\cdot \overline{CH\cdot CHOCH_3\cdot CHOCH_3\cdot CO\cdot O},$$

oxydiert; durch Digerieren einer wss. Lsg. dieses Laktons mit $BaCO_3$ wurde das Ba-Salz der Tetramethylgluconsäure, $Ba\cdot C_{20}H_{38}O_{14}$, gewonnen: weiſser, gelatinöser, aus alkoh. Lsg. durch Ä. fällbarer Nd. Die spezifische Drehung des Laktons in wss.-alkoh. Lsg. betrug unmittelbar nach Darst. der Lsg. $+100{,}7°$ u. fiel innerhalb dreier Tage bis auf 39,5° (0,4837 g in 20 ccm). — Ob die bei der Methylierung der Tetramethylglucose entstehende *Pentamethylglucose*, $C_6H_7O(OCH_3)_5$, F. 42—43°, aldehyd- oder glucosidartige Struktur besitzt, läſst sich noch nicht angeben; sie zeigt in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = -13{,}99°$ (c = 5,002), reduziert ammoniakal. $AgNO_3$, ist aber auf FEHLING'sche Lsg. ohne Einw. — *Tetramethylmethylfruktosid* ist ein Sirup vom Kp_{10}. 132—136° ohne Zers.; *Dimethylacetonrhamnosid* ist ein angenehm riechendes Öl vom Kp_{11}. 115—118° und ist linksdrehend. (J. Chem. Soc. London **83**. 1021—37. August. University of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonard.) HENLE.

Thomas Purdie und **Robert C. Bridgett**, *Trimethyl-α-methylglucosid u. Trimethylglucose.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem Soc. s. S. 346.) Für *Trimethyl-α-methylglucosid* wurde in 5%ig. alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +150{,}2°$, für *Tetramethyl-α-methylglucosid* $[\alpha]_D^{20} = +152{,}6°$ gefunden. — *Trimethylglucose*, $CH_2OH\cdot CHOCH_3\cdot CHOH\cdot CHOCH_3\cdot CHOCH_3\cdot CHO$, ist l. in W. und in organischen Lösungsmitteln u. hat in methylalkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +79{,}2°$ (0,7574 g in 20 ccm). (J. Chem. Soc. London **83**. 1037—41. August. University of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonard.) HENLE.

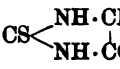
Alfred Wogrinz, *Über die Hydrolyse der Trisaccharide durch verdünnte Säuren.* Bei der Spaltung der Trisaccharide scheint zunächst eine Biose neben einer Monose

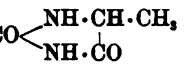
zu entstehen. Estere wird dann weiter in die Monosen zerlegt. Beide Rkk. erfordern Zeit. Im Anschluſs an WEGSCHEIDER, gibt Vf. das Schema für die mathematische Behandlung einer solchen komplizierten Reaktionsgeschwindigkeit. Beobachtungen werden nicht mitgeteilt. (Z. physik. Ch. **44**. 571—74. 4/8.) BODL.

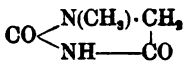
C. Harries und **Maurus Weiss**, *Über das Hydantoin und Isomerien bei den Methylhydantoinen.* Das aus Hydantoinsäureester dargestellte *Hydantoin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3418; C. **1901**. I. 100) schm., wie das durch elektrolytische Reduktion der Parabansäure gewonnene (TAFEL und REINDL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3288; C. **1901**. II. 1154), etwas höher, 217—220°, als bisher beobachtet wurde; es stimmt jedoch in allen seinen Eigenschaften mit dem bekannten Hydantoin überein, u. auch seine Derivate zeigen die gleichen FF., wie die schon früher gewonnenen. Der F. des Hydantoins ist vielmehr abhängig von der Art des Erhitzens; erhitzt man langsam, so findet man ihn häufig schon bei 214°, während er bei schnellem Erhitzen bis auf 220° ansteigen kann.

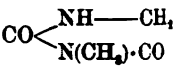
Glykokollesterchlorhydrat setzt sich, analog wie mit KOCN zu Hydantoinsäureester, mit KSCN in konz. alkoh. Lsg. bei Wasserbadwärme zu *Thiohydantoinsäureäthylester*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, F. etwa 65°, um; Verss., diesen durch Schmelzen oder Behandeln mit HCl in das normale Thiohydantoin (I.) umzuwandeln, führten zu keinem günstigen Ergebnis. Ebensowenig läfst sich ein geschwefeltes Derivat durch Erhitzen von Hydantoin mit Phosphortrisulfid oder Schwefelammonium erhalten; in letzterem Falle wird das Hydantoin unter B. von Glykokoll gespalten.

Für das methylierte Hydantoin ergibt sich zunächst die Möglichkeit dreier isomerer Monomethylderivate der Formeln II.—IV. Von diesen ist II. unter dem Namen *Laktylharnstoff* bekannt; wie sein niederes Homologes ist es mittels des aus salzsaurem Alaninester und KOCN in konz. wss. Lsg. entstehenden *Äthylesters der*

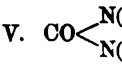
I. 

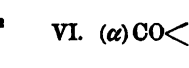
II. 

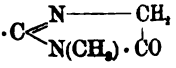
III. 

IV. 

Lakturaminsäure, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, Nadeln (aus A. oder W.), F. 93 bis 94°, durch Abspaltung von A. beim Erwärmen mit verd. HCl im Wasserbade darstellbar; Acetylverb., durchsichtige Blättchen (aus A.), F. 129—131°. Die Konstitution des zweiten (β-)Methylhydantoins steht zweifellos fest und ergibt sich unmittelbar aus seinen Darstellungsweisen. Das dritte Methylhydantoin wird durch direkte Methylierung oder durch Reduktion des β-Methylallantoins mittels HJ erhalten; seine Konstitution ergibt sich aus seinem Verhalten gegen konz. HNO_3, wobei eine Nitroverb. entsteht, die beim Kochen mit W. unter CO_2-Entw. Nitroamidoacetmethylamid, $NO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, liefert. Die Nitroverb. entspricht also der Formel V.

V. 

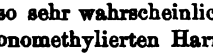
VI. 

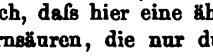
VII. 

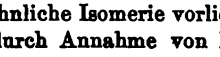
Aufser diesen bekannten können nun aber, wie Vff. gefunden haben, bisher noch nicht beobachtete Isomerieverhältnisse eintreten, die es nötig machen, für den substituierten Hydantoinring eine konsequente Nomenklatur einzuführen. Zu dem Ende bezeichnen Vff. die Orte der Substitution im Hydantoinring mit griechischen Buchstaben gemäfs Schema VI.; das bereits als β-Methylhydantoin bekannte Substitutionsprod. behält dann seinen Namen, während Laktylharnstoff als γ- und das zweite am Stickstoff methylierte als ε-Methylhydantoin zu bezeichnen wären.

Zu einem, diesem letzteren isomeren, noch nicht beobachteten Substitutionsprod.

haben die Verss. der Vff. geführt, und zwar entsteht das neue Methylhydantoin ebenfalls durch direkte Methylierung des Hydantoins, wenn dessen Silbersalz mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 110—120° erhitzt wird; es schm. bei 170° und liefert, wie das ε-Methylhydantoin IV., einen Nitrokörper vom F. 168°, der also mit dem FRANCHIMONTschen β-Nitro-ε-methylhydantoin identisch ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, daſs hier eine ähnliche Isomerie vorliegt, wie bei einzelnen monomethylierten Harnsäuren, die nur durch Annahme von Laktimformen zu erklären ist. Zu den bereits bekannten Monomethylhydantoinen kommen also noch drei, den Formeln VII.—IX. entsprechend, hinzu. Von diesen dürfte dem neuen Methylhydantoin, weil es in Alkali l. ist und ein Nitroderivat liefert, Formel VII. zukommen, welche die Wanderfähigkeit des Hydroxylwasserstoffs und die dann folgende Substitution durch NO_2 leicht erklären läſst.

VIII. 

IX. 

X. 

Kocht man eine Lsg. von Hydantoin in Acetanhydrid, so entsteht eine Acetylverb., Nadeln (aus h. W.), F. 143—144°, die, da sie beim Abdampfen ihrer Lsg. in höchst konz. HNO_3 ganz unverändert bleibt, als *β-Acetylhydantoin* bezeichnet werden muſs. Beim Einleiten von Chlor in die wss. Lsg. des Hydantoins erhält man ein *Dichlorhydantoin*, F. 120—121°, dem wahrscheinlich Formel X. zukommt.

Zur Darst. kleinerer Mengen des *Glykokollesterchlorhydrats* übergieſst man fein gepulvertes Glykokoll (25 g) mit absol. A. (80 ccm), leitet in das bis zum Sieden erhitzte Gemenge bis zur vollständigen Lsg. gut getrocknetes HCl-Gas ein und bringt das Reaktionsprod. durch Einstellen in ein Kältegemisch zum Erstarren; für die Darst. gröſserer Mengen des Esters eignet sich das von CURTIUS und GOEBEL (J. pr. Chem. [2] **37**. 159) angegebene, von HANTZSCH u. SILBERRAD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 70) verbesserte Verf. Zur Umwandlung in den *Hydantoinsäureäthylester*, Nadeln (aus h. W.), F. 135°, werden molekulare Mengen salzsauren Glykokollesters und frisch bereiteten Kaliumcyanats in konz. wss. Lsg. zusammengebracht. — *Nitrosohydantoinsäureäthylester*, $C_5H_9O_4N_3$. B. durch Einw. von $NaNO_2$ auf den in verd. HCl gel. Hydantoinsäureester; viereckige Tafeln (aus h. A.) oder Nadeln (aus W.), F. 66—67°, sehr leicht zers. Geht durch Reduktion mittels AlHg in äth. Lsg. wieder in Hydantoinsäureester über.

Der Hydantoinsäureäthylester zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. alkoh. NH_3 im geschlossenen Rohr auf 100° glatt in Glykokollamid und Harnstoff; für sich im H_2SO_4-Bade auf 135—140° erhitzt oder beim Erwärmen mit 25%ig. HCl im Wasserbade liefert er Hydantoin. Reduziert man das *β-Nitrohydantoin* von FRANCHIMONT u. KLOBBIE (F. 170°) in salzsaurer Lsg. mit $SnCl_2$, so findet direkte Abspaltung der NO_2-Gruppe unter Rückbildung von Hydantoin statt.

Iso-ε-methylhydantoin (VII.). B. aus Silberhydantoin u. der $1^1/_4$-fachen Menge Jodmethyl bei 110—120° ohne Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel; von gleichzeitig regeneriertem Hydantoin wird die methylierte Verb. durch Sublimation im Sandbade bei 130—140°, wobei ersteres zurückbleibt, getrennt. Schneeweiſse, glänzende Nadeln oder Flittern, F. 171°. Das daraus durch Eindampfen mit höchst konz. HNO_3 bereitete *β-Nitro-ε-methylhydantoin*, F. 168°, hat sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem FRANCHIMONTschen Nitromethylhydantoin erwiesen.

Der Vers., das noch unbekannte homologe Äthylderivat — das von HEINTZ (LIEBIGs Ann. **133**. 65) beschriebene ist als β-Verb. aufzufassen — aus dem Ag-Salz oder in alkal. Lsg. darzustellen, hatte nicht das gleiche Ergebnis; bei Anwendung der Alkalimethode erhält man eine gut charakterisierte Verb., während bei Verwendung des Ag-Salzes freies Hydantoin als Reaktionsprod. auftritt. *ε-Äthyl-*

hydantoin. B. beim Erhitzen von Hydantoin, KOH u. Jodäthyl in absolut alkoh. Lsg. auf 100—110°; durchsichtige Prismen (aus A.) oder rechtwinklige Blättchen (aus W.), F. 102°. Beim Eindampfen mit höchst konz. HNO_3 liefert es ein *β-Nitro-s-äthylhydantoin*, glänzende, dünne Blättchen (aus A.), F. 95—96°. (LIEBIGs Ann. **327**. 355—84. 25/6. [20/3.] Berlin. I. chem. Univ.-Lab.) HELLE.

E. Parone, *Einwirkung von nascierendem Acetylen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid*. Auf eine etwa 1 cm hohe Schicht W. fügte Vf. 50 g kristallisiertes Bzl., Kp. 80—81°, darauf vorsichtig Calciumcarbid, so daſs es in Berührung mit Bzl. blieb, u. nach dem Erscheinen der ersten Blasen des nascierenden Acetylens vorsichtig wasserfreies $AlCl_3$. Nach mehreren Tagen, wobei öfters das W., das $AlCl_3$ und das CaC_2 erneuert wurden, wurde nach Beenden der Rk. die überstehende ölige Fl. nach mehrmaligem Waschen mit W. u. Filtrieren über Kalk destilliert und das Destillat in die Fraktionen KpKp. 80—100, 100—135, 135—145, 145—150, 150—250, 250—300, 300—360° zerlegt. Dieselben enthielten neben unverändertem Bzl. als Hauptprodd. *Äthylbenzol*, C_8H_{10}, *Styrol*, C_8H_8, *Dibenzyl*, $C_{14}H_{14}$, u. *Anthracen*, $C_{14}H_{10}$. Die B. dieser KW-stoffe geht besonders infolge der Ggw. des $AlCl_3$ in komplizierterer Rk. vor sich. (L'Orosi **25**. 148—53. Mai 1902. Messina.) ROTH.

Henry L. Wheeler und **George S. Jamieson**, *Über eine Klasse von Pseudothioharnstoffen, die als normale Harnstoffe beschrieben worden sind*. Werden Thioamide, z. B. normale Thioharnstoffe, mit Halogenalkylen behandelt, so wird die Alkylgruppe an den S, nicht an den N, gebunden. WUNDERLICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 448) hat durch Einw. von Natriumcyanamid auf Senföle Na-Salze von Alkylcyanthioharnstoffen erhalten, die mit Halogenalkylen Verbb. geben, denen die Formel $RNH \cdot CS \cdot NR'CN$ (R' Radikal des Halogenalkyls) zuerteilt wird. HECHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1658; C. **90**. I. 584) hat eine gröſsere Anzahl dieser Verbb. dargestellt und in gleicher Weise formuliert, hielt es aber für notwendig, die Konstitution durch besondere Unterss. sicher zu stellen. Da seitdem keine weiteren Veröffentlichungen über diesen Gegenstand erfolgt sind, haben Vff. Unterss. über die Struktur dieser Verbb. ausgeführt u. fanden, daſs dieselben nicht Derivate normaler Thioharnstoffe, sondern, wie in Analogie mit anderen Thioamiden zu erwarten ist, Pseudothioharnstoffe sind, die der allgemeinen Formel $RN{=}C(SR') \cdot NH \cdot CN$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Durch Behandeln des Einwirkungsprod. von Natriumcyanamid u. Phenylsenföl mit CH_3J wurde den Angaben HECHTs (l. c.) entsprechend, eine Verb. F. 186° erhalten. Wird diese Verb. mit konz. alkoh. NH_3 im geschlossenen Rohr auf 90—95° erhitzt, so wird der Gleichung:

$$C_6H_5N{=}C(SCH_3) \cdot NHCN + NH_3 = C_6H_5N{=}C(NH_2) \cdot NHCN + HSCH_3$$

gemäſs Merkaptan abgespalten u. *Phenylcyanguanidin*, $C_8H_8N_4$, gebildet. Büschel farbloser Nadeln (aus A.), F. 190—191° (ohne Zers.), l. in warmem A., W. und Alkali. Wird durch Mineralsäuren aus der alkal. Lsg. gefällt. Die Verb. F. 186° ist demnach *Phenylcyanthiolmethylpseudothioharnstoff*. Bei fünfstündigem Erhitzen mit alkoh. NH_3, das mit H_2S gesättigt ist, wird kein Merkaptan abgespalten, sondern das NH_4-Salz $C_6H_5N{=}C(SCH_3) \cdot NHCN \cdot NH_3$ gebildet. Farblose Nadeln (aus A.), F. 142—143°. — Analog wurde *Phenylcyanthiolbenzylpseudothioharnstoff*, $C_6H_5N{=}C \cdot (SC_7H_7) \cdot NHCN$ (Phenylthiocarbaminbenzylcyanamid von HECHT), F. 182—183°, erhalten. Diese Verb. ist identisch mit dem von FROMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1304; C. **95**. II. 110) durch Einw. von 3 Mol. Benzylchlorid und 4 Mol. Alkali auf Phenyldithiobiuret erhaltenen Phenyl-ψ-benzylsulfoharnstoffcyanid, von dem FROMM

gezeigt hat, daſs es beim Kochen mit HCl H_2O aufnimmt und unter Abspaltung von Anilin Thiolbenzylallophansäureester, $C_7H_7S \cdot OC \cdot NHCONH_2$, bildet, die Benzylgruppe demnach am S enthalten muſs. Nach gleicher Methode wurde auch das Methylderivat dargestellt und mit dem Phenylcyanthiolmethylpseudothioharnstoff identisch befunden. — Die eine CN-Gruppe enthaltenden Pseudothioharnstoffe sind beständiger u. weniger reaktionsfähig, als andere Pseudothioharnstoffe. Die Benzylverb. kann zum Unterschied von anderen Pseudothioharnstoffen unverändert aus Eg. umkristallisiert werden, reagiert nicht mit C_6H_5COCl u. spaltet beim Erhitzen mit Anilin oder Phenylhydrazin auf 150° kein Merkaptan ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 719—22. Juli. [17/4.] New-Haven. Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Robert Martin Caven, *Phosphorsäureamidine.* Bei der Darst. des Anilino-p-toluidinophosphorylchlorids (J. Chem. Soc. London **81**. 1369; C. **1902**. II. 1197) erhält man sowohl bei Einw. von Anilinophosphorylchlorid auf p-Toluidin wie auch bei Einw. von p-Toluidinophosphorylchlorid auf Anilin in äth. oder Benzollsg. als Nebenprod. *Phenyl-p-tolylphosphorsäureamidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot PO : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO : N \cdot C_6H_5$, bezw. ein Gemisch beider Formen, farblose Nadeln aus verd. A., F. 188°; die B. dieser Verb. beruht wahrscheinlich darauf, daſs das zunächst entstehende disubstituierte Chlorid unter der Einw. der hinzugefügten Base HCl abspaltet: $POCl(NHC_6H_5)(NHC_6H_4 \cdot CH_3) = HCl + C_6H_5NH \cdot PO : NC_6H_4 \cdot CH_3$. — Versetzt man eine Lsg. von $POCl_3$ in Bzl. mit Anilin (4 Mol.) und erhitzt die resultierende Dianilinophosphorylchloridlsg. auf dem Wasserbade mit trocknem Ag_2O, so erhält man *Diphenylphosphorsäureamidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot PO : N \cdot C_6H_5$, Nadeln aus A. oder Eg., F. 225—226°; in gleicher Weise ist aus p-Toluidin *Di-p-tolylphosphorsäureamidin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, zu gewinnen, Nadeln vom F. 226 bis 228°. — Polymere Verbb. vom F. 357° bezw. 328° sind schon von MICHAELIS und SILBERSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 716; C. **96**. I. 962) beschrieben worden. (J. Chem. Soc. London **83**. 1045—48. August. Nottingham. University College.)

HENLE.

Frederic Stanley Kipping und **Albert Edward Hunter**, *Spaltung der α-Benzylmethylessigsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1902**. I. 661.) Die Darst. der *α-Benzylmethylessigsäure* (α-Methylhydrozimtsäure) geschah durch Erhitzen von Benzylacetessigester mit CH_3J oder von Methylacetessigester mit $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ u. Spaltung des Reaktionsprod. mit alkoh. Kali; durch Dest. im Vakuum gereinigt, stellt die S. ein Öl vom Kp_{12}. 160° dar. Ihr Ag-Salz hat die Zus. $Ag \cdot C_{10}H_{11}O_2$. Die Spaltung der S. kann durch fraktionierte Kristallisation des Chininsalzes aus W. oder A. erfolgen; Chinin-d-benzylmethylacetat, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_{10}H_{12}O_2$, Prismen aus h. A., hat nach zuvorigem Trocknen bei 100° F. 119—120° und ist ll. in sd. Essigester, unl. in k. Ä. — *d-α-Benzylmethylessigsäure* zeigt im 100 mm-Rohr ohne Lösungsmittel $\alpha_D = +20{,}0°$. — Aus den beim Fraktionieren des Chininsalzes gewonnenen Mutterlaugen wurde rohe *l-α-Benzylmethylessigsäure* erhalten in Form eines Öls, welches im 100 mm-Rohr ohne Lösungsmittel $\alpha_D = -10°$ bis $-12°$ zeigte und aus ca. 75% der l- und 25% der d-Säure bestand. — Das bei Einw. von PCl_5 auf die d-S. bei gewöhnlicher Temperatur entstehende *d-α-Benzylmethylacetylchlorid* ist ein fast farbloses Öl vom Kp_{15}. 120 bis 121° und hat in Ä. $[\alpha]_D = +15{,}25°$ (2 g in 25 ccm); Racemisierung scheint nur bei der Dest. des Säurechlorids, aber nicht bei Einw. des PCl_5 auf die S. zu erfolgen. d-α-Benzylmethylessigsäure selbst ist gegen hohe Temperaturen sehr beständig; zweistündiges Erhitzen einer methylalkoh. Lsg. auf 170° im Rohr bewirkte keine Abnahme des Drehvermögens. (J. Chem. Soc. London **83**. 1005—10. August. Nottingham. University College.)

HENLE.

Ch. Moureu, *Über die Kondensation der Acetylenester mit den Alkoholen.* Versetzt man eine Lsg. von 4 g Na in 92 g Methylalkohol vorsichtig mit 27,7 g Propiolsäuremethylester, erhitzt das Gemisch zunächst 15 Stunden am Rückflufskühler, dann 4 Stunden im Rohr auf 125°, zers. das Prod. darauf mit Eisw., so erhält man in einer Ausbeute von 80% das *Dimethylacetal des Benzoylessigsäuremethylesters*, $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von angenehm aromatischem Geruch, Kp_{16}. 146—147°, D_0^{21}. 1,112, n_D = 1,5004, färbt sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ infolge Verseifung der Acetalgruppen langsam rot. Durch Verseifung mittels 12%ig. Natronlauge in der Kälte erhält man das Na-Salz der freien S. $C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COONa + 5H_2O$, farblose Nadeln, und durch Zers. desselben mit der berechneten Menge verd. H_2SO_4 bei 0° die S. selbst, farblose Prismen. Letztere zers. sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 95° rasch unter CO_2-Entw. in ein Gemisch des *Acetals*, $C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH_3$, u. des *Methoxystyrols*, $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH_2$, aromatisch riechende Fl., Kp. 197° (korr.), D^0. 1,0158, n_D^{21} = 1,3958, liefert bei der Hydrolyse durch 5%ig. H_2SO_4 Acetophenon. — Wird bei der Einw. des Propiolsäureesters auf das Na-Methylat nur Siedehitze angewendet, so entsteht neben dem Diacetal stets eine geringe Menge von *α-Methoxyzimtsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot COOCH_3$. Die freie S., längliche Parallelogramme, zers. sich von 160° ab, fast augenblicklich bei 190°, in CO_2 und Methoxystyrol, läfst sich von der dimethoxylierten Säure leicht durch ihre geringere Löslichkeit in Äther und Holzgeist trennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 259—61. [27/7.*].)
DÜSTERBEHN.

F. Ullmann, *Über eine neue Bildungsweise von Diphenylaminderivaten.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. versuchte mit Hilfe der von ihm (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2174; C. **1901**. II. 478) angegebenen Rk. o-Chlorbenzoesäure in Diphensäure zu verwandeln. Da beim Verschm. der ersteren mit Cu kein günstiges Resultat erzielt wurde, wurde die Umsetzung in Anilinlsg. auszuführen versucht. Als eine sd. Lsg. von o-Chlorbenzoesäure in Anilin allmählich mit Cu-Pulver versetzt wurde, löste sich dieses auf; nach kurzem Aufkochen wurde das Anilin mit verd. HCl weggelöst, wobei eine dunkelgefärbte, kristallinische M. zurückblieb, die in verd. NH_3 zum gröfsten Teil l. war und aus der Lsg. nach dem Ansäuern in schwach gelben Kristallen vom F. 181° wiedererhalten wurde. Sie erwiesen sich in allen Eigenschaften identisch mit der von GRAEBE u. LAGODZINSKI (LIEBIGs Ann. **276**. 45) dargestellten *Phenylanthranilsäure*. Die überraschend leichte B. dieser S. findet nur bei Ggw. von Cu statt; alle anderen bis jetzt geprüften Kondensationsmittel bewirkten die B. nicht. Die Rk. ist auch auf andere aromatische Amine anwendbar; o-Toluidin lieferte in einer Ausbeute von 90% *o-Tolylanthranilsäure*, m-Nitranilin, am besten in o-Nitrobenzollsg. *m-Nitrodiphenylamin-o-carbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_4N_2$; gelbe Nadeln vom F. 215°; ll. in A., unl. in W.; bildet beim kurzen Erwärmen mit konz. H_2SO_4 ein gelbes, bei 340° schm. Nitroakridon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2382—84. 25/7. [17/6.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

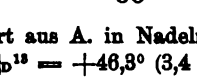
Paul Sabatier u. Alph. Mailhe, *Über das Cyklohexan und seine Chlorderivate.* Das nach dem von SABATIER u. SENDERENS ausgearbeiteten Hydrierungsverf. dargestellte Cyklohexan (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1284; C. **1901**. II. 310), $D^{13,5}$. 0,7843, $D^{44,6}$. 0,7551, n_α = 1,42777, n_β = 1,43531, n_γ = 1,43972, wird beim Überleiten über reduziertes Ni zwischen 270 und 280° in Bzl. und H gespalten, welch' letzterer sogleich auf das Bzl. unter B. von Methan reagiert. — Die Einw. von Chlor auf das Cyklohexan bei 0° führt zu Chlorsubstitutionsprodd., deren Cl-Gehalt mit der Einwirkungsdauer wächst. Die Ggw. von Chlorjod und Antimonchlorid ist ohne Wert, diejenige von $AlCl_3$ schädlich. — *Monochlorcyklohexan*, farblose Fl. von angenehmem, etwas stechendem Geruch, Kp_{749}. 141,6—142,6° (korr.), D_0^0. 1,0161,

D_0^{22}. 0,9976, liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Cyklohexen, C_6H_{10}, Kp. 83 bis 84°. — Von *Dichlorcyklohexanen* wurden durch fraktionierte Dest. zwei Isomere abgeschieden, Fll. von stechendem, nicht unangenehmem Geruch. Die erstere Fl. geht in zwei gleichen Fraktionen vom Kp_{50}. 105,4—106,4°, D_0^0. 1,2056 und Kp_{50}. 106,4—107,4°, D_0^0. 1,2060, über; Kp_{761}. 189° unter Zers., erstarrt beim energischen Abkühlen, liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Chlornaphten, C_6H_9Cl, Kp. 143°. Die zweite Fl., wahrscheinlich das *1,2-Dichlorcyklohexan*, besitzt den Kp_{50}. 112,4—113,4°, Kp_{760}. 196° unter Zers., D_0^0. 1,2222. — Von *Trichlorcyklohexanen* wurden drei Isomere, zwei flüssige u. ein festes, isoliert; Geruch stechend, in verd. Zustande äufserst unangenehm. Kp_{50}. 139,5—141,5°, Kp_{745}. 221° unter Zers., D_0^0. 1,3535. Kp_{50}. 143,5—145,5°, Kp_{745}. 226° unter teilweiser Zers., D_0^0. 1,3611. Farblose Prismen, F. 66°, Kp_{50}. 150,4—151,4°, Kp_{745}. 233° unter teilweiser Zers., D_0^0. 1,5103, ll. in Chlf., wahrscheinlich das *1,3,5-Trichlorcyklohexan*, geht beim Erhitzen mit KOH u. etwas A. im Rohr bei 100° in Bzl. über. — Bei der Chlorierung im Sonnenlicht schied sich ein festes *Tetrachlorcyklohexan* ab; Prismen aus Chlf., F. 173°, sublimiert ohne Zers., D^0_0. 1,6404, Geruch unangenehm jodoformähnlich, liefert beim Erhitzen mit KOH und etwas A. im Rohr auf 100° Chlorbenzol, Kp. 131 bis 132°. Die Mutterlauge dieses Tetrachlorcyklohexans lieferte ein fl. Isomeres, Kp_{50}. 170,5—172,5°, D_0^0. 1,5674, Geruch unangenehm. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 240—42. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

Léon Brunel, *Einwirkung von Ammoniak auf das Äthylenoxyd des β-o-Cyklohexandiols.* (Forts. von S. 570.) Wird das Äthylenoxyd des β-o-Cyklohexandiols, $C_6H_{10}O$, mit einem Überschufs von wss. oder alkoh. NH_3 im Rohr erhitzt, so entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute *o-Aminocyklohexanol*, $OH \cdot C_6H_{10} \cdot NH_2$, farblose, lichtbeständige, sehr hygroskopische Kristallm. von schwachem, piperidinähnlichem Geruch, F. 66°, Kp. 219°, ll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, zieht begierig CO_2 an; Chlorhydrat, Nadeln, F. 175°; Nitrat, F. 144°. Wird die NH_3-Menge reduziert, kommen z. B. auf 1 Vol. $C_6H_{10}O$ nur 2 Vol. alkoh. NH_3 zur Anwendung, so reagiert das zunächst gebildete o-Aminocyklohexanol mit unverändertem Oxyd weiter, und es entsteht ein Gemisch von zwei isomeren Dioxycyklohexylaminen, $OH \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot OH$, die durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können. *β_1-Dioxycyklohexylamin*, farblose Blättchen, F. 153°, wl. in W. und A.; Chlorhydrat, F. 266° unter Zers.; *Nitrosamin*, gelbliche Prismen, F. 148°. *β_2-Dioxycyklohexylamin*, farb- und geruchlose Nadeln aus Bzl., F. 114°, ll. in A.; Chlorhydrat, F. 192°; *Nitrosamin*, gelbliche Prismen, F. 171°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 198—99. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

T. Martin Lowry, *Nitrokampfer und seine Derivate. V. Sesquikampforylhydroxylamin, ein Produkt der Selbstzersetzung des Nitrokampfers. VI. Kampforyloximanhydrid. VII. β-Brom-α'-nitrokampfer und β- und π-Bromkampforyloxim.* (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1903**. I. 1410; II. 201.) *Sesquikampforylhydroxylamin* wird durch Umkristallisieren aus A. als weifses, mikrokristallinisches Pulver gewonnen, das bei 256° zu einem braunen Öl schm. — Verss., das *Kampforyloximanhydrid* synthetisch darzustellen durch Kochen des K-Salzes des Kampforyloxims mit seinem Benzoylderivat in Benzollsg., durch Schütteln einer wss. Lsg. des Na-Salzes mit einem Gemisch von Ä. u. Essigsäureanhydrid oder durch Behandlung des K-Salzes mit PCl_5, waren erfolglos, dagegen entsteht die Verb. auffallenderweise bei Einw. von Br auf eine Lsg. des Oxims in überschüssigem K_2CO_3. — Das K-Salz des *ψ-β-Brom-α'-nitrokampfers*, $K \cdot C_{10}H_{14}O_3N + 2H_2O$, zeigt $[\alpha]_D^{12} = +91°$ (0,7043 g des trocknen Salzes in 15 ccm W.). —

β-Bromkampforyloxim ist ll. in starker HCl, swl. in W.; die wasserfreie Substanz schm. bei 112°. — *Acetyl-π-bromkampforyloxim* (Formel nebenstehend) kristallisiert aus A. in Schuppen, ist wl. in A. und hat $[\alpha]_D^{18} = +1{,}3°$ in Aceton; *Benzoyl-π-bromkampforyloxim* kristalliliert aus A. in Nadeln, ist swl. in A. (1 g löst sich in ca. 50 ccm sd. A.) und hat $[\alpha]_D^{18} = +46{,}3°$ (3,4 g in 100 ccm Aceton). (J. Chem. Soc. London **83**. 953—68. August. Exhibition Road, S. W. Central Technical College. Chem. Lab.) HENLE.



Arthur Lapworth, *Reaktionen, welche die Addition von Cyanwasserstoff an Kohlenstoffverbindungen veranlassen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 372.) Was den Mechanismus des Blausäureadditionsprozesses betrifft, so ist die B. der Cyanhydrine höchstwahrscheinlich aufzufassen als eine verhältnismäfsig langsame Vereinigung der negativen Cyanionen mit der Carbonylverb., welcher eine fast augenblickliche Vereinigung der Komplexe mit Wasserstoffionen folgt. — In dem Referat S. 372—73 sind die folgenden Druckfehler zu verbessern: S. 373, Zeile 2 ist statt „HCN" zu lesen „KCN", und Zeile 3 ist statt „KCN" zu lesen „HCN". (J. Chem. Soc. London **83**. 995—1005. August. New-Crofs, S. E. The GOLDSMITHS' Institute. Chemical Department.) HENLE.

Fritz Frank und **Ed. Marckwald**, *Ein neues Rohkautschukprodukt von den Hochebenen Mexikos.* Vorläufige Mitteilung. Der von LEMCKE 1897 aufgefundene *Guayrulegummi* stellte sich in einer von diesem eingesandten Probe dar als eine weiche, knetbare, bei 40° schon stark klebende, fast schwarze M. von scharfem Geruch. Bei der Analyse ergab sich in Prozenten: 9,7 mechanische Verunreinigungen organischer Natur, 1,3 Asche, 26,0 W., 29,2 Harz und 33,8 Kautschuksubstanz. Letztere ist weich, stark klebend und elastisch, bei der Extraktion des weichen Harzes wird der gröfste Teil des grünen Farbstoffs mitgel. Nach dem Trocknen hatte der Guayrulegummi, der bei richtiger Behandlung und Trocknung sich sicher in die Praxis Eingang verschaffen wird, ganz u. gar den Charakter des Pontianac. Die vorliegende Probe wird in ihren Eigenschaften von anderen Arten des Guayrulegummis bei weitem übertroffen. Auch bei dieser Probe verzögerte ein grofser Harzgehalt die Vulkanisation, doch ist das daraus erhaltene Prod. dem aus entharzten Kautschuk gewonnenen völlig gleichwertig. (Gummi-, Guttapercha-, Asbest- u. Zelluloid-Zeitung **1903**. Nr. 8. 1—2. Berlin.) ROTH.

Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis der Chinondiketone.* Vf. hat die Einw. von konz. H_2SO_4 auf *Anthrachinon*, *Alizarin*, *Purpurin*, *Phenanthrenchinon* und *α-Naphtochinon* studiert und wie bei der Chrysophansäure (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 817; C. **1903**. I. 1079) anfangs eine geringe CO_2-Abspaltung u. zum Schluſs eine heftige SO_2-Entw. beobachtet. Er folgert daraus, daſs die Moleküle dieser Chinondiketone etc. bei einer gegebenen Temperatur unter dem Einfluſs der H_2SO_4 gesprengt werden, daſs die Benzolreste sich weiterhin zers. und durch ihre CH-Gruppen auf die H_2SO_4 stark reduzierend wirken. Alizarin und Purpurin sind weniger widerstandsfähig als das Anthrachinon, in Übereinstimmung damit, daſs jede Substitution in einem aromatischen Molekül die Beständigkeit desselben verringert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 263—64. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. G. Perkin, *Phenolfarbstoffe.* Während die technische Verwendung der *natürlichen Farbstoffe* uralt ist, stammt ihre genauere Kenntnis erst aus jüngster Zeit. Die Pflanzenfarbstoffe sind zwar jetzt zum grofsen Teil durch Teerfarbstoffe verdrängt, immerhin verdienen eine Anzahl von ihnen als Beizenfarbstoffe Beachtung und werden in der Färberei in grofsen Massen benutzt. Die gröfste Zahl der

Pflanzenfarbstoffe ist gelb; orangerote u. blaue sind schon seltener u. ganz selten die tiefblau violetten, von denen die der Blaubeeren, Brombeeren und Traubenschalen vielleicht sogar noch identisch sind. Manche intensive Blütenfarbstoffe haben gar kein Färbevermögen, während andererseits farblose Pflanzenteile (Akazienblüten, Zwiebeln) latente Farbstoffe enthalten. Die chemische Unters. der natürlichen Farbstoffe hat ergeben, daſs man sie in folgende Gruppen einteilen kann: I. Anthrachinongruppe; Alizarin, Purpuroxanthin, Hystazarin, Purpurin, Purpurincarbonsäure, Anthragallol, Morindon, Alkannin, Ventilagin. — Glucoside: Ruberythrinsäure, Morindin. — II. Naphtochinongruppe: Lapachol, Lomatiol, Farbstoff von Drosera Whittakeri. — III. Indengruppe: Karminsäure, Laccainsäure (?). — IV. Benzophenongruppe: Maklurin, Kinoin. — V. Xanthongruppe: Euxanthon, Gentisin, Datiscetin. — VI. Flavongruppe: Chrysin, Tektochrysin, Apigenin, Akacetin, Luteolin und sein Methyläther, Lotoflavon, Galangin u. sein Methyläther, Kampferol, Kampferid, Fisetin, Quercetin, Rhamnetin, Rhamnazin, Isorhamnetin, Morin, Myricetin, Gossypetin, Quercetagetin; die Glucoside: Apiin, Robinin, Fustin, Quercitrin, Vitexin (?), Rutin, Oxynitrin, Xanthorhamnin, Myricitrin, Scopanin (?), Brasilin, Hämatoxylin. — VII. Alkaloide: Berberin. — VIII. Cumaringruppe: Daphnetin und das Glucosid Daphnin. — IX. Farbstoffe unbekannter Konstitution: Curcumin, Santalin, Bixin, Carthamin, Buteïn, Jacarindin, Excoecarin, Rottlerin, Flemingin, Katechin, Cynomaklurin.

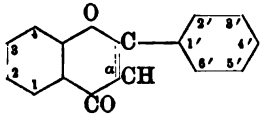
In der Regel findet sich ein Farbstoff nur in einem bestimmten Teil der Pflanze. Enthält eine Pflanze mehrere Farbstoffe, so stehen sie häufig in einem chemisch-verwandtschaftlichen Verhältnis zu einander; z. B. Alizarin, Purpurin und andere Anthrachinonderivate im Krapp. In anderen Fällen gehören die Farbstoffe zwar verschiedenen Klassen an, haben aber doch gewisse genetische Beziehungen zu einander, wie z. B. im Färberginster das Luteolin (Tetrahydroxyflavon) u. Genisteïn (Trihydroxyphenylketocumaran). Ferner haben die Tanninarten und die sie begleitenden Farbstoffe gewöhnlich einen Kern gemeinsam (vgl. Morin und Maklurin im Gelbholz, die beide einen Phloroglucinkern haben). Chemische Verwandtschaft herrscht auch gewöhnlich zwischen den Farbstoffen, die in verschiedenen Teilen derselben Pflanze vorkommen.

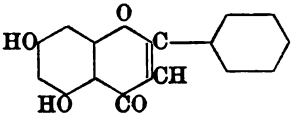
In allen genauer erforschten Fällen sind die Farbstoffe in den Pflanzen als *Glucoside* enthalten, die unter Aufnahme von W. in Zucker u. Farbstoff zerfallen. Es sind vier chemische Gleichungen bekannt, nach denen dies vor sich geht:

$$C_{36}H_{26}O_{14}\ \text{(Fustin)} + 4H_2O = 2C_{15}H_{10}O_6\ \text{(Fisetin)} + C_6H_{14}O_6$$
$$C_{21}H_{22}O_{12}\ \text{(Quercitrin)} + H_2O = C_{15}H_{10}O_7\ \text{(Quercetin)} + C_6H_{14}O_6$$
$$C_{27}H_{32}O_{16}\ \text{(Rutin)} + 2H_2O = C_{15}H_{10}O_7\ \text{(Quercetin)} + 2C_6H_{14}O_6$$
$$C_{28}H_{44}O_{20}\ \text{(Robinin)} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_6\ \text{(Kampferol)} + 3C_6H_{14}O_6.$$

Entgegen der herrschenden Meinung hat Vf. nachgewiesen, daſs bei dem Färbevorgang die *Glucoside* nicht immer zuerst gespalten werden, sondern daſs sie auch an sich färbende u. von den freien Farbstoffen verschiedene Eigenschaften haben.

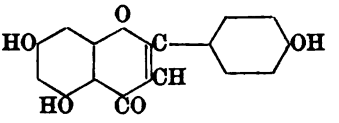
Wenn auch die natürlichen Farbstoffe vor den leuchtenden künstlichen immer mehr verschwinden, so liegt doch der Gedanke nahe, die billigen unter ihnen zur Bereitung von künstlichen Farbstoffen heranzuziehen, wie es ja schon bei dem *Patentfustin* (Maklurindisazoanilin) geschieht.

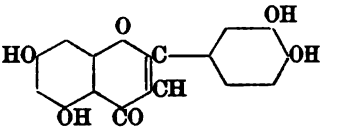
I. 

II. 

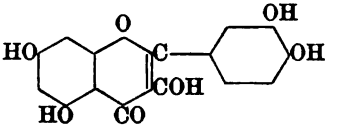
Vf. geht sodann zu einer genaueren Betrachtung der Derivate des *Flavons* (I.)

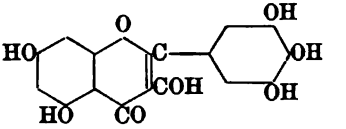
über, bei denen man so recht den Einfluſs von Zahl und Stellung der Hydroxylgruppen auf den Farbstoffcharakter erkennen kann. *Chrysin* (II.) und *Apigenin* (III.) sind nur schwache Beizenfarbstoffe; erst durch Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe in das Phenyl kommt man zu dem intensiven und technisch verwendbaren Farbstoff des Waus, *Luteolin* (IV.). In diesem Fall gilt also auch die

III. 

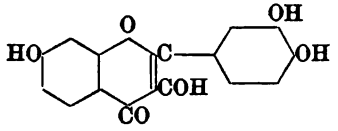
IV. 

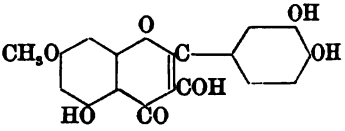
Regel von LIEBERMANN u. v. KOSTANECKI über die o-Stellung der Hydroxylgruppen für das Zustandekommen von Beizenfarbstoffen. Eine weitere Verstärkung der Intensität beobachtet man bei der Einführung einer fünften Hydroxylgruppe, die das *Quercetin* (V.) ergibt, während das sechste OH im *Myricetin* (VI.) keine wesentliche

V. 

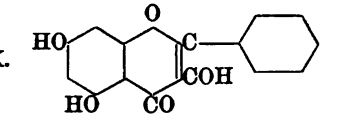
VI. 

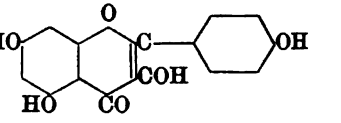
Veränderung des Färbevermögens hervorbringt. Die Entfernung der Hydroxyle in den Stellungen 1 und 5′ beim *Fisetin* (VII.) vermindert das Färbevermögen nicht erheblich. Die Verätherung der Hydroxylgruppe in 3 beim *Rhamnetin* (VIII.) ver-

VII. 

VIII. 

ändert die Intensität und Nuance gleichfalls nicht. Wesentlich sind demnach nur die Hydroxyle in 3′, 4′ und α bei Quercetin, Myricetin und Fisetin. Führt man daher in das Chrysin ein Hydroxyl in α ein, so erhält man das farbkräftigere *Galangin* (IX.), ein weiteres Hydroxyl in 4′ (*Kampferol*, X.) und schliefslich in 2′

IX. 

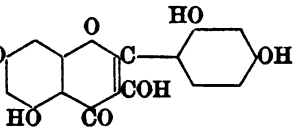
X. 

(*Morin*, XI.) vermehren noch die Intensität der Farbe. Bemerkenswert sind die beizenziehenden Eigenschaften dieser Farbstoffe, die keine o-Hydroxylgruppen enthalten und sich daher der oben erwähnten Regel nicht fügen. Vf. führt sodann aus, wie man die Formeln der erwähnten Farbstoffe ummodeln kann, wenn man sie durchweg als *Chinonderivate* auffassen will. Merkwürdig ist, dafs bei diesen Farbstoffen die Zahl der Hydroxyle wesentlich nur die Farbstärke, nicht aber die Nuance beeinflufst, während in der Anthrachinongruppe gerade letztere verändert wird. Dieses Verhalten und ebenso das Vermögen ein und desselben Polyoxyanthrachinons mit verschiedenen Beizen verschiedene Färbungen zu liefern, ist auf das Vorhandensein der zwei Carbonyle in der Muttersubstanz zurückzuführen, die das Auftreten zweier chinoider Gruppen ermöglicht, während das Flavon nur ein CO enthält.

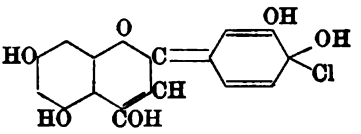
Die Addition von starken Mineralsäuren an Farbstoffe der *Flavongruppe* läfst

sich sowohl mit der gewöhnlichen chinoiden Formel (z. B. beim *Chlorhydrat des Luteolins*, XII.), als auch mit der eines BAEYERschen Oxoniumsalzes (XIII.) ver-

XI.



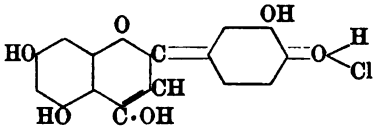
XII.



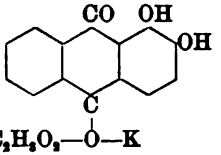
einigen. Nur die starken Farbstoffe der Gruppe geben wohlcharakterisierte Additionsprodukte mit SS., Chrysin und Apigenin nicht.

Eine zweite für die *Phenolfarbstoffe* charakteristische Rk. ist die B. von Additionsprodd. mit Natriumacetat in absol. alkoh. Lsg. (vgl. J. Soc. Chem. Ind. **75**. 433; **83**. 129; C. **99**. I. 871. 1189; **1903**. I. 89. 466), Prodd., von denen viele unter B. von Essigsäure und Monokaliumsalzen der Farbstoffe zerfallen; siehe z. B. die Formeln XIV. und XV. der Alizarinderivate. Diese Formulierung wurde bewiesen

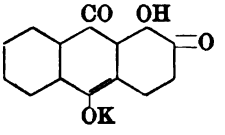
XIII.



XIV.



XV.



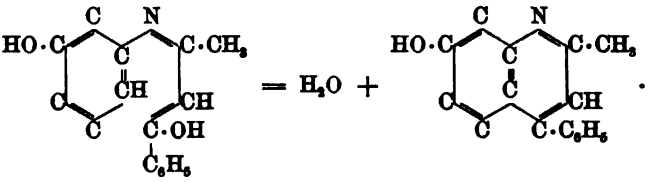
durch die Umwandlung der Kaliumsalze in den meso-Methyläther. Die Monokaliumsalze der Phenolfarbstoffe mit einem Carbonyl zeigen dieselbe Farbe, wie die Ausfärbungen auf Tonerdebeizen; die Farbe verändert sich auch nicht, wenn man die Wasserstoffatome der anderen Hydroxylgruppen ebenfalls durch Metall ersetzt, da diese Gruppen nur als Auxochrome wirken. Enthält dagegen der Phenolfarbstoff zwei Carbonyle u. mindestens zwei Hydroxyle, die dazu in o- oder p-Stellung stehen, so ist die B. eines zweiten chinoiden Systems und damit ein Wechsel in der Farbe möglich, wie das bei den sog. polygenetischen Farbstoffen der Anthrachinongruppe der Fall ist. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 600—6. 30/5. [1/5.*] Bezirksverein Manchester.) RASSOW.

F. Haber, *Zur Theorie der Indigoreduktion.* Die von HABER vorgebrachten Argumente (vgl. BEIER u. WALTER, S. 122) für die direkte Abgabe des Sauerstoffs seitens des Indigos oder Indigonatriums an das Zink sind nicht bindend. Insbesondere wird durch sie nicht die Reduktion des Indigos durch nicht metallische Reduktionsmittel erklärt, während die Auffassung des Vorganges als Ionenrk. auf diese Rkk. übertragen werden kann. (Z. f. Elektrochemie **9**. 607—8. 30/7.) BODL.

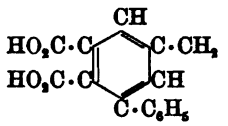
Carl Bülow und **Gotthold Issler**, *Zur Kenntnis von 2,4-substituierten 7-Oxychinolinen.* Durch Verkupplung von m-Amidophenol mit 1,3-Diketon können, je nachdem jenes als Phenol oder Anilin reagiert, entweder Benzopyranole oder hydroxylierte Chinolinderivate entstehen. Wie die Vff. gefunden haben, verläuft die Rk. im letzterem Sinne unter B. 2,4-substituierter 7-Oxychinoline; in Zwischenrk. treten die entsprechenden Anilide auf. Als Ausgangsprod. diente Benzoylaceton. Bei der Zusammenlegung desselben mit m-Amidophenol wird, wie das Experiment erwies, von den beiden theoretischen Möglichkeiten diejenige bevorzugt, nach welcher die dem Methyl benachbarte Ketogruppe mit der Amidogruppe des Amidophenols in Rk. tritt:

I. $OH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + O : \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 = OH \cdot C_6H_4 \cdot N : \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$

Beim Übergang dieses Anilids in das substituierte Chinolin liegen abermals zwei Kondensationsmöglichkeiten vor, je nachdem das zur HO-Gruppe paraständige oder das orthoständige H-Atom die Rk. bestimmen. Die Unters. des Reaktionsprod. zeigte, daſs die Rk. im Sinne der ersteren Überlegung verläuft:

II.  .

Aus dem Reaktionsverlauf folgt, daſs das Benzoylaceton in der Ketoenolform reagiert und das enolische Hydroxyl dem Phenylrest benachbart ist. Zum Nachweis der gegenseitigen Stellung der aromatisch-aliphatischen Reste im Pyridinkern schlugen die Vff. zwei Wege ein: 1. wurde durch Dest. des neuen Chinolinderivats mit Zn-Staub zunächst die Hydroxylgruppe entfernt und das ölige Prod. in sein Jodmethylat übergeführt, welches sich mit dem von KÖNIGS und MEIMBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1039) dargestellten *Jodmethylat des 2-Methyl-4-phenylchinolins* identisch erwies; 2. wurde das Chinolinderivat dem Abbau durch Oxydation unterworfen, wodurch eine *Methylphenylpyridincarbonsäure* erhalten wurde, der mit Rücksicht auf ihre Herkunft nur die nebenstehende Formel zukommen konnte; durch Dest. mit Kalk konnte diese in eine bei 280° sd. Fl. verwandelt werden, welche sich durch Analyse, Eigenschaften und ein bei 203° schmelzendes Pikrat als *2-Methyl-4-phenylpyridin* charakterisieren lieſs.



Experimenteller Teil. Man versetzt eine Lsg. von Amidophenol in Eg. mit einer ebensolchen Lsg. von Benzoylaceton unter gelindem Erwärmen; der abgeschiedene citronengelbe Nd. liefert nach dem Umkristallisieren aus A. das *m-Oxyanilbenzoylaceton* (Gleichung I.), $C_{16}H_{15}O_2N$, ll. in sd. A., Ä. und verd. Alkalien; wl. in Lg., Bzl. und Chlf., Semicarbazon, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. durch Erhitzen von Oxyanilbenzoylaceton mit salzsaurem Semicarbazid und der entsprechenden Menge Na-Acetat in alkoh. Lsg.; farblose Nadeln aus A.; F. 124°; ll. in A., Ä. und Eg., wl. in Lg. und Bzl. — Trägt man das m-Oxyanil unter Vorsicht in konz. H_2SO_4 ein und gieſst nach eintägigem Stehen auf Eis, so gewinnt man das saure Sulfat des *2-Methyl-4-phenyl-7-oxychinolins*, $C_{16}H_{13}ON \cdot H_2SO_4$; rötlichgelbe Nadeln; die freie Base bildet schwach gelbe Nadeln (aus verd. A.) vom F. 262°; ll. in abs. A., Aceton, Chlf. u. verd. NaOH; wl. in Ä. u. Bzl. Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}ON \cdot HCl$, gelbe Blättchen mit $1^1/_2$ Mol. H_2O F. 280° unter Zers. — Bichromat, $(C_{16}H_{13}ON)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, rote Nadeln; bräunen sich bei 175°. — Chloroplatinat, $(C_{16}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$, rotgelbe Blättchen aus sd. W. F. 218—220°. — Pikrat, $C_{16}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nädelchen, F. 208°. — Saures Oxalat, $C_{16}H_{13}ON \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$, Nadeln vom F. 175° unter Zers. — Die Methylierung der Hydroxylgruppe des Methylphenyloxychinolins gelang nicht; dagegen wurde durch Erhitzen seiner alkoh. Lsg. mit KOH und Bromäthyl das *2-Methyl-4-phenyl-7-äthoxychinolin*, $C_{16}H_{17}ON$, erhalten; viereckige Nadeln vom F. 91°; ll. in organischen Mitteln. — Benzoylverb. des 2-Methyl-4-phenyl-7-oxychinolins, $C_{23}H_{17}O_2N$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, schm. bei 144°. — Durch Erhitzen des Chinolins mit Zn-Staub im H-Strom wurde *2-Methyl-4-phenylchinolin*, $C_{16}H_{13}N$, erhalten; hellgelbes, grün fluoreszierendes Öl. Kp_{20}. 200—203°; charakterisiert durch sein Jodmethylat (F. 205°). — Die Oxydation des 2-Methyl-4-phenyl-7-oxychinolins erfolgte mit 5%iger

$KMnO_4$-Lsg. in verd. alkal. Lsg. unter Erwärmen. Die gebildete S. wurde als Cu-Salz, $C_{14}H_8O_4NCu$, aus der Reaktionsfl. isoliert. Aus diesem wurde die freie *2-Methyl-4-phenylpyridin-5,6-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{11}O_4N$ (vergl. die obige Formel), mittels H_2S abgeschieden; F. 100° unter Gasentw.; ll. in W., A., Ä., unl. in Bzl., Lg. u. Chlf.; liefert durch Erhitzen mit gebranntem Marmor im H-Strom *2-Methyl-4-phenylpyridin*, $C_{13}H_{11}N$, charakterisiert durch sein Pikrat (F. 203°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2447—59. 4/7. [25/7.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Ch. Moureu und **A. Valeur**, *Über das Sparteïn. Allgemeine Eigenschaften: Einwirkung einiger Reduktionsmittel.* Die aus reinem Sulfat (MERCK) abgeschiedene freie Alkaloidbase ist ein dickliches, farbloses Öl von stark bitterem Geschmack u. piperidinähnlichem Geruch, $Kp_{18,5}$. 188° (korr.), Kp_{754}. 325° im H-Strom (korr.), D^0. 1,034, D^{20}. 1,0196, $[\alpha]_D = -16{,}42°$ (in absol. A.), $n_D^{19} = 1{,}5293$, l. in W. von 22° zu 0,304%, ll. in A., Ä., Bzl., leichtflüchtig mit Wasserdämpfen, bräunt sich an der Luft. Zus. in Übereinstimmung mit STENHOUSE $C_{15}H_{26}N_2$. Das Sparteïn ist ein bitertiäres Diamin von stark alkal. Rk., fähig die stärksten SS. zu neutralisieren, einsäurig gegenüber Lakmus u. Phenolphtaleïn, zweisäurig gegenüber Helianthin. Chloroplatinat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, Pikrat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_2$, F. 208° (korr.). Im Sparteïnmolekül ist keine an N gebundene Methylgruppe vorhanden. Gegen Zinn und Salzsäure, Na und A., ist das Sparteïn beständig; das in der Literatur beschriebene *Dihydrosparteïn* existiert daher nicht. Höchst wahrscheinlich ist das Sparteïn eine gesättigte Verb. (ohne Doppelbindungen) und enthält zwei, möglicherweise auch drei geschlossene Kerne im Molekül. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 194—96. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

Victor Lenher u. **Winifred Titus**, *Doppelhalogenide des Tellurs mit Alkaloiden.* LENHER hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 136; C. **1900**. I. 945) gezeigt, daſs $TeCl_4$ und $TeBr_4$ mit Aminen Doppelverbb. geben, die sich von den SS. H_2TeCl_4 und H_2TeBr_4 durch Ersatz des H durch die Ammoniumgruppe ableiten. Die Alkaloide geben mit den Tellurhalogensäuren Doppelsalze durch Vereinigung von 1 Mol. oder 2 Mol. des Alkaloids mit 1 Mol. H_2TeCl_6 oder H_2TeBr_4, u. zwar folgen diese Doppelsalze in der Regel dem Typus der Doppelsalze, welche die betreffenden Alkaloide mit H_2PtCl_6 bilden. Im Gegensatz zu den Chloroplatinaten sind die Chloro-, bezw. Bromotellurate in der Regel kristallwasserfrei. Sie werden dargestellt durch Vermischen einer konz. Lsg. von TeO_2 in HCl, bezw. HBr mit einer konz. Lsg. des Alkaloids in der betreffenden S. Es bildet sich ein dicker, käsiger Nd., der aus h. verd. S. umkristallisiert wird. Wie bei den Amindoppelsalzen sind die Chlorotellurate der Alkaloide gelb, die Bromotellurate rot gefärbt. Alle Doppelsalze sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zers. sich aber leicht in der Wärme. W. zers. sie unter Abscheidung von TeO_2, während sie sich in verd. SS. l. lösen.

Chininchlorotellurat, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot TeCl_4$, beginnt bei 150° sich zu zers. — *Cinchoninchlorotellurat*, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot TeCl_4$, lichtgelbe Kristalle. — *Strychninchlorotellurat*, $(C_{21}H_{22}O_2N_2HCl)_2TeCl_4$, groſse, hellgelbe Nadeln. — *Morphinchlorotellurat*, $(C_{17}H_{19}O_3NHCl)_2TeCl_4$, dunkelgelbe Kristalle, ist das gegen Hitze beständigste Doppelsalz dieser Art. — *Theobrominchlorotellurat*, $(C_7H_8O_2N_4HCl)_2TeCl_4$. Beim Vermischen der sauren Lsgg. des Alkaloids und des $TeCl_4$ entsteht kein Nd., erst beim Stehen scheidet sich das Doppelsalz in lichtgelben Nadeln aus. — *Brucinchlorotellurat*, $(C_{23}H_{26}O_4N_2HCl)_2TeCl_4$. — Akonitin u. Atropin gaben amorphe Ndd., die sich schnell zers.

Chininbromotellurat, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HBr \cdot TeBr_4$, zers. sich leicht beim Erwärmen. — *Cocainbromotellurat*, $(C_{17}H_{21}O_4NHBr)_2TeBr_4$, groſse, karminrote Nadeln, beim Er-

wärmen leicht zersetzlich. — *Brucinbromotellurat*, $(C_{23}H_{26}O_4N_2HBr)_2TeBr_4$, ziegelrote Kristalle — *Morphinbromotellurat*, $(C_{17}H_{19}O_3NHBr)_2TeBr_4$, dunkelrote Kristalle. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 730—32. Juli. [27/4.].) ALEXANDER.

A. Kossel, *Über die Protamine und die Konstitution der Eiweifskörper.* In der Einleitung zu diesem am 30. Mai vor der Pariser chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage legte Redner zunächst die besonderen Schwierigkeiten dar, welchen man bei Arbeiten auf dem Gebiet der Eiweifschemie begegnet. Das „Eiweifs" als solches ist keine chemische Verb. im gebräuchlichen Sinne, sondern eine mit recht komplizierten Funktionen ausgestattete Vereinigung einfacherer Komplexe, bei welcher nicht immer alle Affinitäten abgesättigt sind und manchmal eine rationelle Beziehung zwischen den Mengenverhältnissen der einzelnen Bestandteile fehlt. Eine Vorstellung von der Gröfse des Eiweifsmoleküls ermöglicht die Tatsache, dafs bei der Spaltung desselben 15—20 verschiedene organische Prodd. erhalten werden, von denen jedes ein Mol.-Gew. von 100—200 besitzt. — Die in den Testikeln verschiedener Fische aufgefundenen *Protamine*, z. B. Salmin, Clupeïn, Sturin und Cyklopterin, haben sich als relativ einfach zusammengesetzte Eiweifsstoffe erwiesen; sie scheinen sich im wesentlichen aus Monoaminosäure-, Diaminosäure- und Harnstoff-, bezw. Guanidinkomplexen aufzubauen. Durch die Vereinigung dieser Bruchstücke entstehen zunächst Stoffe von einfacherem Bau, wie z. B. das Arginin, $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, dann aber die bereits komplizierter gebauten *Protone*, welche man andererseits bei gemäfsigter Einw. verd. SS. aus dem Protaminen zurückgewinnen kann. Wie sich im einzelnen diese Komplexe zum Mol. der Protamine zusammenschliefsen, welches übrigens schon so groß ist, dafs selbst erhältliche Mengen dieser Stoffe den Kp. des W. nicht mehr wesentlich erhöhen, bleibt noch zu erforschen. Viel Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, dafs — ähnlich wie sich die Monosen mit Hilfe von O-Atomen zu Polysacchariden verketten — hier die Iminogruppe als Verbindungsglied fungiert. — Die Ähnlichkeit zwischen den Protonen, bezw. Protaminen und Polysacchariden zeigt sich unter anderem in der Spaltbarkeit durch Enzyme, nur dafs bei den Eiweifsstoffen die Verhältnisse etwas einfacher liegen, da sich selbst sehr verschiedenartige Repräsentanten dieser Körperklasse durch dasselbe Enzym, z. B. durch Trypsin, zerlegen lassen. — Bei der Hydrolyse des Protamins in Arginin u. Aminovaleriansäure vermindert sich die Alkalinität der Lsg.; man wird deshalb annehmen dürfen, dafs in den Protaminen und Protonen die Atomgruppierung $\gtrless C \cdot NH \cdot CO \cdot$ vorkommt, welche unter Wasseraufnahme in $\gtrless C \cdot NH_2$ und $HOOC \cdot$ zerfällt. Einfacher gebaute Verbb., welche die gleiche Gruppierung enthalten, sind schon in gröfserer Zahl bekannt; zu ihnen gehören z. B. das Leucinimin, $NH\langle\begin{matrix}CH(C_4H_9)—CO\\CO—CH(C_4H_9)\end{matrix}\rangle NH$, und die Glycylderivate, z. B. das Glycylglycin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. In welcher Weise man mit Hilfe dieses Komplexes schon recht hochmolekulare Körper, die *Peptide*, synthetisieren kann, hat E. FISCHER vor kurzem gezeigt. Von den Protonen unterscheiden sich diese Peptide durch den Mangel der den Harnstoff liefernden Gruppe. — Die definitive Aufklärung der Konstitution der Protamine wird dadurch erschwert, dafs sie bei der Hydrolyse zwar stets in einen basischen und einen sauren Rest zerfallen, dafs aber in diesen immer noch hochmolekularen Spaltstücken sich Basen, bezw. SS durch Analoge ersetzen; so enthält das Sturin, neben der Monoaminsäure, drei Basen (Arginin, Histidin u. Lysin), und im Cyclopterin findet man, neben Arginin, drei SS. (Tyrosin, Skatolglycin und Monoaminovaleriansäure). In dem Mafse, wie man sich den eigentlichen Eiweifsstoffen nähert, komplizieren sich diese Verhältnisse immer mehr.

Im zweiten Teile seiner Rede gab KOSSEL, ähnlich wie in seinem vor 2 Jahren

vor der Deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3215; C. **1901**. II. 1173) einen Überblick über die einfacheren Abbauprodd. des Eiweifses, welche teils als konstituierende, teils als „prosthetische" Gruppen von Interesse sind; er zeigte dann, nach einer kurzen Erklärung der Systematik der Eiweifsstoffe, wie sich diese Spaltstücke wieder zu gröfseren Komplexen vereinigen liefsen, schilderte, wie weit bisher die Synthese in der Eiweifsgruppe erfolgreich gewesen ist, und schlofs mit einem Ausblick auf die wichtigen Aufgaben, welche die physiologische Chemie in der nächsten Zukunft zu lösen haben wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. Sonderheft I—XVIII. 20/7. [30/5.*].) STELZNER.

Physiologische Chemie.

S. Posternak, *Über den phosphoorganischen Reservestoff der Chlorophyllpflanzen. Darstellungsverfahren.* Vor etwa 3 Jahren hat Vf. aus den Samen der Rottanne eine phosphoorganische S., CH_5PO_6, isoliert und diese S. später in allen von ihm untersuchten Samen (Kürbis, Erbse, Linse, weifse und gelbe Lupine), sowie in der Kartoffel aufgefunden. Die Zus. dieser S. unterscheidet sich von derjenigen der H_3PO_4 durch den Mehrgehalt der Elemente des Formaldehyds. Dieser Umstand scheint unter Berücksichtigung der Beobachtungen SCHIMPERs über den Einfluís des Lichtes und des Chlorophylls auf die Assimilation der mineralischen Phosphate zu beweisen, daís die letztgenannten Salze in den Blättern im Verlaufe der Chlorophyllassimilation eine selbständige Umwandlung in organische Molekülе erfahren, ohne sich in diesem Augenblick an der hier vor sich gehenden Albuminoidsynthese zu beteiligen. Aufserdem scheint die chemische Zus. der fraglichen S. die Hypothese v. BAEYERs über die Rolle des Formaldehyds als Zwischenstufe der Reduktion der CO_2 zu bestätigen. — Zur Darst. der phosphoorganischen Säure extrahiert man die von ihrem Öl befreiten und fein pulverisierten Samen (Rottanne, Hanf, Colza, Sesam und Sonnenblume) mehrfach mit stark verd. HCl, versetzt die nahezu eiweifsfreie Fl. mit Na-Acetat — um die freie Mineralsäure durch Essigsäure zu ersetzen, — fällt sie darauf mit Cu-Acetat aus, behandelt den blaugrünen Nd. mit H_2S, filtriert das CuS ab und dampft das Filtrat zur Trockne. Man erhält so in einer Ausbeute von 1,5—2,2% der Samen ein Gemisch der sauren Mg- u. Ca-Salze der phosphoorganischen S., ein weifses, wasserlösliches Pulver mit etwa 20% P-Gehalt, welches frei von N und anorganischen Phosphaten ist. Wahrscheinlich ist diese S. in den Aleuronkörnern der Samen lokalisiert. — Um die S. aus den Getreidekörnern und Leguminosen zu gewinnen, extrahiert man diese besser mit dest. W., macht die Auszüge mit Natronlauge stark alkal., fällt sie durch einen geringen Überschufs von $CaCl_2$ aus, löst den Nd. in verd. HCl u. behandelt die Lsg. wie oben angegeben weiter. Isoliert wurde die Säure auf diese Weise aus Weizen-, Mais-, Erbsen-, Linsen- und Bohnenmehl, ferner aus dem Saft der Georginenknollen, der Zwiebeln von Allium cepa und der gelben Rüben. — Da den Samen auf diese Weise 70—90% ihres P entzogen wird, dürfte die relativ geringe Menge Lecithin (1—7% des Gesamt-P), die von verschiedenen Forschern in den Samen aufgefunden worden ist, als P-Nahrung des Embryo erst an zweiter Stelle in Betracht kommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 202—4. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

Gustave W. Thompson, *Zusammensetzung der Gallerte aus „umgeschlagenem" Leinöl.* Frisch gepreístes Leinöl, oder Leinöl, das vor der Firnisbereitung nicht gut abgesetzt hat, „schlägt um", wenn es auf ca. 205° erhitzt wird, d. h. es scheidet sich eine gelatinöse M. aus, die etwas dunkler gefärbt ist, als das Öl, und sich nur sehr schwer abfiltrieren läíst. Durch Erhitzen von 2½ kg Leinöl auf den Umschlags-

punkt und Auswaschen der abfiltrierten, gelatinösen M. mit PAe. hat Vf. 6,93 g (0,277%) eines nicht öligen Rückstands erhalten, der 47,79% Asche enthält. In der Asche wurden gefunden: CaO 20,96%, MgO 18,54%, P_2O_5 59,85% u. Spuren SO_3. Die Asche besteht demnach hauptsächlich aus Pyrophosphaten. Die Zus. der organischen Substanz der M. wurde nicht bestimmt. Der N-Gehalt betrug weniger als 1%. Vff. sind deshalb der Ansicht, daſs als Ursache für das „Umschlagen" des Leinöls nicht die Ggw. von Albuminoiden angenommen werden kann, sondern daſs dasselbe auf das Vorhandensein von Phosphaten des Ca u. Mg zurückzuführen sei. Letztere könnten im Öle event. auch an organische Basen gebunden sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 716—19. Juli. [15/5.].) ALEXANDER.

G. Delacroix, *Über einige Prozesse der Gummibildung.* Vf. behandelt die Vorgänge, die sich in den Geweben des Zuckerrohrs, der Aurantiaceae und der Khaya senegalensis bei der Gummibildung abspielen (Aufquellen der Zellen, Verflüssigung der Membran etc.). Das Gummi von Khaya senegalensis besteht nach MALLÈVRE aus einem Gemisch von Araban u. Galaktan und hinterläſst eine kalkreiche Asche; es ist wl. in W., und die Lsg. enthält eine Guajaktinktur bläuende Oxydase. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 278—79. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

Donard u. Labbé, *Die albuminoiden Substanzen des Maiskorns.* Da die Menge des von den Vff. aus dem Mais durch sd. Amylalkohol extrahierten Maisins (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 744; C. **1902**. II. 1418) stets unter der von RITTHAUSEN für den Zeïngehalt des Mais angegebenen Zahl blieb, vermuteten Vff., daſs im Maiskorn mehrere analoge albuminoide Substanzen enthalten sind. Sie extrahierten 20 g entöltes Maismehl viermal je 8 Stunden lang mit 200 ccm alkoh. Kalilauge (3 g KOH auf 1 l 70%ig. A.) und fanden, daſs der Mais drei verschiedene Maisine enthält, und zwar *α-Maisin*, l. in Amylalkohol und Äthylalkohol (4,82%), *β-Maisin*, l. in Äthylalkohol, unl. in Amylalkohol (1,32%) und *γ-Maisin*, unl. in Äthyl- und Amylalkohol (1,33%). Der Gesamtgehalt an N-Substanz betrug 11,86%, der Gehalt an nicht extrahierbarer N-Substanz 4,90%. — Da das β-Maisin, welches in seinem Aussehen und seinen Eigenschaften dem α-Maisin völlig gleicht, jedoch weniger reich an N ist, durch langes Kochen mit Amylalkohol allmählich in denselben zu etwa 5% l. wird, so glauben Vff. annehmen zu dürfen, daſs die einzelnen Maisine nur sehr geringe Unterschiede in der Konstitution aufweisen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 264—66. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

K. Aso, *Über die chemische Natur der Oxydasen.* Eine Reihe von Unterss. über das Verhalten der Oxydasen u. Peroxydasen führen Vf. zu dem Schluſs, daſs die Annahme von KASTLE und LOEVENHART (Amer. Chem. J. **26**. 539; C. **1902**. I. 490), nach der die genannten Körper organische Peroxyde sind, sehr unwahrscheinlich ist. Die Bläuung von Jodkaliumstärke durch Pflanzensäfte geht mit der Bläuung von Guajaklsg. nicht parallel. Das Freiwerden von Jod muſs daher von anderen Körpern verursacht werden. Es gelang in einem Falle der Nachweis, daſs die Jodrk. durch Spuren von Nitriten verursacht wurde, deren Ggw. durch die Rk. von GRIESS festgestellt werden konnte. Es ist daher wohl möglich, daſs Nitrite auch in anderen Pflanzensäften zuweilen vorhanden sind. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio **5**. 481—89; Sep. v. Vf.) MACH.

Lebbin, *Über die Bestandteile von Polygonum aviculare (Vogelknöterich), zugleich eine vergleichende Untersuchung über die russische und deutsche Pflanze.* Die Unterss. erstreckten sich nicht nur auf die chem. Stoffe im Polygonum, sondern auf die Feststellung, ob zwischen der russischen und deutschen Ware Unterschiede bestehen. Die als Tee in den Handel gebrachte deutsche Ware (WEIDEMANNscher Tee) ist

wurzelfrei, die russische Ware enthält Wurzeln. Vf. teilt auch die Maße von russischen Pflanzen mit. Von den bei der Analyse erhaltenen Zahlen seien folgende hier erwähnt (A. WEIDEMANNscher Tee, B. russ. Pflanze und C. deutsche Pflanze; B. und C. waren wurzelfrei):

	W.	Asche	Gesamt-N	Zucker	In 70%ig. A. l. Stoffe	Flücht. SS.	Äth. Öl	Wachs aschefrei	Harze aschefrei
A.	14,27	9,65	2,52	2,10	10,51	0,011	0,025	0,674	1,14%
B.	12,92	5,60	1,82	2,56	10,54	0,014	0,029	0,567	1,05 „
C.	14,90	7,70	2,03	2,01	11,44	0,034	0,0036	0,801	1,60 „

	Gerbsäuren Bitterstoffe	Summe der Extraktivstoffe bei der Teebereit. organ. Subst.	Organ. Salze, besonders oxalsaurer CaO	In verd. HCl l. organ. Stoffe	Fe
A.	4,12	15,17	2,08	1,36	0,127%
B.	1,82	15,03	1,37	1,07	0,105 „
C.	2,29	14,41	1,36	0,98	0,083 „.

Russische Wurzeln enthielten 6,37% W., 2,53% Asche mit 0,0773% Fe, 4,33% in 70%ig. A. l. und 8,65% in k. W. l. Stoffe. (Med. Woche **4**. 235—36. Berlin.)

PROSKAUER.

Lebbin, *Zwei Analysen der Wurzeln von Polygonum aviculare.* Wurzeln der russ. (A.) und der deutschen Pflanzen (B.) lieferten:

	W.	Asche	Wss. Extrakt nach 1¼stdg. Kochen	Asche in wss. Extrakt	In 70% A. l. Extrakt	Gesamt-N	Asche in alkoh. Extrakt
A.	17,71	4,26	15,71	2,02	8,16	1,39	0,67%
B.	10,52	4,26	13,32	2,03	1,73	1,29	0,44 „.

Bemerkenswert ist der Unterschied im Gehalt an l. Extrakt in 70%igem A. (Med. Woche **4**. 384—85. Berlin.)

PROSKAUER.

Oskar Loew, *Über Reizmittel des Pflanzenwachstums und deren praktische Anwendung.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Verss., die von ihm u. seinen Mitarbeitern mit verschiedenen Salzen, die in geringen Gaben als Reizmittel wirken, angestellt wurden, und über die im C. größtenteils im einzelnen berichtet worden ist. Auf Grund dieser Versuche hält Vf. es für zweifellos, daß Reizmittel, wie Mangansalze und Fluoride, eine Rolle in der landwirtschaftlichen Praxis spielen können. Indessen ist bei ihrer Anwendung immerhin die Vorsicht geboten, daß nicht durch Anhäufung der Reizmittel der Grad erreicht wird, bei dem die stimulierende in eine schädliche Wirkung umschlägt. (Landw. Jahrbb. **32**. 437—48. 7/8.)

MACH.

G. André, *Untersuchungen über die Ernährung der durch Lichtmangel chlorotisch gewordenen Pflanzen.* Im Anschluß an seine Arbeiten über die Ernährungserscheinungen bei den Pflanzen mit und ohne Kotyledonen (S. 368) hat Vf. die Ernährung der durch Lichtmangel chlorotisch gewordenen Pflanzen studiert. Er untersuchte spanische Bohnen einmal nach 18-tägigem (I.), das andere Mal nach 35-tägigem (III.) Wachstum im Dunkeln, und zwar Kotyledonen (a.) u. Pflänzchen (b) getrennt, u. drittens die Pflänzchen, die nach 18-tägigem Wachstum im Dunkeln ihrer Kotyledonen beraubt und dann weitere 17 Tage im Dunkeln kultiviert worden waren (II.). Die Resultate, die vom Vf. eingehend besprochen werden, sind aus nachstehender Tabelle zu ersehen:

	Samen	I. a.	I. b.	II.	III. a.	III. b.
Gewicht von 100 Einheiten, frisch .	160,06	320,11	512,02	491,80	179,88	895,68
Gewicht von 100 Einheiten, trocken	141,46	73,45	35,59	27,71	26,93	52,72
Gewicht der Gesamtasche	5,913	4,480	4,587	4,545	3,129	6,600
Gesamt-N	5,234	2,592	2,300	2,070	0,988	3,727
Asparagin	—	1,189	2,477	3,835	0,702	7,707
Wasserlösl. Kohlehydrate, als Glucose berechnet	10,453	4,223	0,904	0,063	0,191	0,097

(C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 199—202. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

Ernst Freund, *Über einen neuen eisenhaltigen Blutfarbstoff.* In Fortsetzung der von SEILLER auf Veranlassung des Vfs. angestellten Unterss. (S. 515) hat letzterer gefunden, daſs bei recht vorsichtiger Extraktion von Blut mit 60%ig. A., der einen Gehalt von $^1/_{10}$ Vol. 20%iger HCl hatte, ein Farbstoff, als schwarzbraune M., in Menge von ca. $^1/_{10}$% zurückbleibt, der sich in $^1/_{10}$-n. NaOH mit dunkelbraunroter Farbe l. Die Lsg. zeigte in nativem Zustande weder Fe-Rk., noch Guajakolrk., noch Spektrallinien, gab aber sehr schön die Hämochromogenrk. beim Kochen mit Lauge und CNK und Versetzen mit Ammoniumsulfid. Die Asche enthielt ca. 3% Eisenphosphat. Ihrem Verhalten zufolge beim Erwärmen mit Lauge, bei der Verdauung mit Salzsäurepepsin, sowie mit Trypsin könnte man den Farbstoff als eine Verb. des Hämatogens mit einem Farbstoffanteil auffassen, aus deren Spaltung eine hämatinartige Substanz hervorgehen kann. Vf. bezeichnet den Farbstoff, der nicht als Spaltungsprod., entstanden durch die chemischen Eingriffe bei seiner Darst., aufzufassen sei, mit dem Namen *Hämatinogen*. (Wien. klin. Wchschr. **1903**. Nr. 23. 8/8. [26/6.*] Ges. d. Ärzte Wien. Chem.-pathol. Lab. Rudolfstiftung.) PROSK.

Giulio Fano u. **Paolo Enriques**, *Über die sogenannten Salzproteïnverbindungen.* Ein Beweis, daſs die Salze mit den Proteïnen oder Proteïden in eine wirkliche chemische Verb. treten, lieſs sich nicht erbringen, trotz der Verb., die unter Verschwinden der für sie charakteristischen Rkk. zum Teil Ferrosalze sowie auch $HgCl_2$ anscheinend eingehen. Auch ist nicht erwiesen, daſs in den Organflüssigkeiten die Proteïnkörper mit den Salzen verbunden sind. Die bei vorgeschrittener Fäulnis erhöhte elektrische Leitfähigkeit ist ebenfalls nicht beweisend, da dabei jedenfalls Modifikationen im kolloidalen Zustand der Proteïnkörper eingetreten sind und sich bereits aus dem zerstörten Proteïnmolekül elektrolytische Substanzen gebildet haben, die als solche am ursprünglichen molekularen Aufbau desselben keinen Anteil haben. Aus den Unterss. der Vff. geht vor allem klar hervor, daſs in einem kolloidalen Medium sich die chemischen Rkk. weit anders abspielen als in gewöhnlichen Lsgg. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 491—501. 22/7. Florenz. Physiolog. Lab.) ROTH.

Giulio Fano u. **Paolo Enriques**, *Über die sogenannten Salzproteïnverbindungen.* II. Mitteilung. Die Arbeit enthält die Versuchsreihen, die zu den im vorsteh. Ref. gegebenen Schlüssen über die Existenz von Verbb. der Proteïne mit Salzen geführt haben. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 3—13.) ROTH.

M. Gräfin von Linden, *Morphologische und physiologisch-chemische Untersuchungen über die Pigmente der Lepidopteren.* I. *Die gelben und roten Farbstoffe der Vanessen.* Das rote oder rotgelbe Vanessenpigment, welches die Grundfärbung der Falterflügel bildet und während der Puppenentw. zuerst auftritt, ist in seinen

verschiedenfarbigen Modifikationen bereits in allen Körpergeweben der Raupe und Puppe, besonders aber im Epithelgewebe zu finden. Während es im Körperepithel der Raupe meist als gelbgrüne, gelbe und braungelbe Körnchen angetroffen wird, nimmt es in der Puppenepidermis u. den Epidermisgebilden des Falters rote, rotgelbe oder rotbraune Färbungen an. In der Zeit, wo die Vanessenraupe sich zur Verpuppung anschickt, wird der Raupendarm zur Bildungsstätte des roten Farbstoffs. Es ist anzunehmen, daſs bei den Vanessen die Vorstufen des roten Pigments sowohl im Darme, wie in der Haut, gelbgrüne, vom resorbierten Chlorophyll abstammende Farbstoffe sind, die durch den Blutstrom im Körper verbreitet werden. Der Farbenton des Pigments ist von seinem Oxydationsgrad abhängig, und zwar erfolgt bei fortschreitender O-Zufuhr die Farbenfolge in der gleichen Weise wie sie bei den Gallenfarbstoffen beobachtet wird. Der reduzierte Farbstoff ist in Substanz karminrot und wird durch Einw. von Oxydationsmitteln schlieſslich gelbgrüngrau. Die chemischen Strahlen des Sonnenlichtes wirken wie oxydierende Agenzien, indem die ihrem Einfluſs ausgesetzten gelbbraunen Lsgg. grünlichgrau werden. Die Wärme wirkt ebenfalls verändernd auf den Farbstoff ein.

Der Vanessenfarbstoff ist kristallisationsfähig; die Kristalle sind doppelbrechend und dichroitisch und erinnern an das Hämatoidin u. Bilirubin. Der rote Farbstoff besitzt sowohl in Lsg., als in Substanz ein charakteristisches Absorptionsspektrum; er verhält sich gegen Lösungs- u. Fällungsmittel wie ein Eiweiſskörper, gibt auch die Millonsche und Xanthoproteïnrk. Da indessen durch HCl enthaltenden A. eine Spaltung des Pigments in eine ungefärbte in W. l. und eine gefärbte in A. l. Komponente möglich ist, so handelt es sich wahrscheinlich um die Verb. eines Eiweiſskörpers mit einem Pigment, wie sie beim Hämoglobin uns gegeben ist. Das Pigment bindet, so lange es nicht in den Schuppen abgelagert ist, wie dieses in lockerer Form den O. Der Schuppenfarbstoff erscheint weniger eiweiſshaltig, wie seine den Geweben der Raupe u. Puppe eingelagerten Vorstufen. Wahrscheinlich gehört der Eiweiſskörper zur Gruppe der (primären) Albumosen. Er ist durch CO_2 fällbar, ähnelt aufserdem also hierin den Globulinen. Mit den Histonen wiederum hat er die Fällbarkeit mit NH_3 aus seiner HCl-Lsg. gemein. Aber auch hierin unterscheidet sich das Schuppen- von dem Körperpigment. — Die färbende Komponente des letzteren hat die Natur einer S., ist in Chlf. l. und gibt die Gmelinsche Rk. Der Farbstoff dürfte demnach dem Bilirubin nahe stehen; andererseits erinnert sein Absorptionsspektrum an das Urobilin und Hydrobilirubin. Das rote Vanessenpigment enthält Fe und freien Zucker; es scheint eine respiratorische Funktion im Organismus zu besitzen, zugleich aber als Reservestoff zu dienen. Der Bildungsort ist der Darm der Raupe, als Bildungsstoffe sind die mit der Nahrung aufgenommenen Pflanzenpigmente (Chlorophyll, Chlorophyllan) anzusehen, die während des Entwicklungsganges die verschiedenen Veränderungen durchmachen. Farbe, Kristallform und spektrales Verhalten des in der Pflanze gebildeten Farbstoffes entspricht vollkommen demjenigen des Vanessenfarbstoffs. Mit den von Hopkins und Griffiths untersuchten Pieridenfarbstoffen ist der Vanessenfarbstoff nicht identisch. (Pflügers Arch. **98**. 1—89. 29/7. Bonn.) Proskauer.

J. E. Abelous und **H. Ribaut**, *Einfluſs der Temperatur auf die Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch die albuminoiden Substanzen, tierischen Organextrakte und Bierhefeextrakte in Gegenwart von Schwefel.* (Fortsetzung von S. 591.) Vff. haben Eiweiſslsgg., Leber- u. Bierhefeextrakt mit Schwefel auf 45, 61—62, 80, 95 und 125° erhitzt und dabei wachsende Mengen von H_2S erhalten. Diese Beobachtungen stehen durchaus im Widerspruch mit der Fermenthypothese, sie lassen vielmehr darauf schlieſsen, daſs das Philothion ebensowenig wie die l. Hydrogenase existiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 268—70. [27/7.*].) Düsterbehn.

M. Sihle, *Über Zwerchfelllähmung nach Ammoniakinhalation.* Nach kürzer oder länger andauernder Inhalation von NH_3 trat fast regelmäfsig eine Lähmung des Zwerchfelles auf, erkennbar daran, dafs die phrenographische Kurve in Expirationsphase meist plötzlich in eine gestreckte Linie überging, in der nur minimale Schwankungen sichtbar waren, bedingt durch die thorakalen Bewegungen. Entgegen der Ansicht von R. MAGNUS mufs man daher annehmen, dafs das Lungengewebe NH_3 hindurch diffundieren läfst, zumal diese Lähmung auch nach Vagotomie eintritt. Die Frage, ob ins Blut gespritztes NH_3 eine Zwerchfelllähmung herbeiführen kann, haben diesbezügliche Vers. noch nicht zur Entscheidung geführt. (Centr.-Bl. f. Physiol. **17**. 238—42. 1/8. [13/8.] Physiol. Inst. Odessa.) PROSKAUER.

G. W. Chlopin, *Die Resultate der Prüfungen von 50 Teerfarbstoffen durch Versuche an Tieren u. Menschen.* Vf. hat Tieren Teerfarbstoffe der verschiedensten Gruppen u. Herkunft stomachal verabreicht und darunter 30% als giftig befunden, weil sie entweder die Tiere töteten oder bei ihnen starke Symptome der Vergiftung hervorriefen. 7 von den giftigen Farbstoffen gehörten zur Gruppe derjenigen unbekannter Konstitution, und zwar zu den schwefelhaltigen, sogen. WIDALschen Farben. — 40% der untersuchten Farben erwiesen sich als verdächtig, d. h. verursachten bei den Tieren Störungen nur einiger Funktionen, ohne deren Leben zu bedrohen. Bei stomachaler Darreichung waren giftig: Aurantia, Mandarin (Orange II), Methylorange, Buttergelb, Auramin 0, Brillantgrün, Aurin (Na-Salz), Echtblau R. f. Baumwolle, Ursol D, Thiokatechine NN 1, 2, 3 u. T, Noir WIDAL, Noir antogenique. Verdächtig: Metanilgelb, Anilinorange T, Pyrotin RR, Ponceau RR, Benzopurpurin, Erica B, Citrongelb, Jodgrün, Säuregrün, Bayrischblau DBT u. DSF, Cerise DN, Jodeosin, Rhodamin B und G, Chrysanilin, Benzoflavin II, Methylengrün, Primulin u. Chinolingelb. Nach anderen Untersuchern giftig oder schädlich waren: Aurantia, Pikrinsäure, Safransurrogate, Martiusgelb, Mandarin, Metanilgelb, Echtgelb R, Naphtolschwarz, Korallin, Wasserblau, Viktoriablau, Gentianaviolett, Cöruleïn S, Alizarin, Methylenblau, Äthylenblau, Neublau, Gallocyanin, Safranin u. 3 Indulin.

Auf die Haut wirkten von den 50 Teerfarbstoffen nur zwei giftig: Ursol D u. Auramin O; ersteres rief starke Dermatitis, letzteres sehr schwache Reizung hervor. Zwischen der Stellung des Farbstoffes in der chemischen Klassifikation und seinen physiologisch-toxikologischen Eigenschaften war bisher kein Zusammenhang zu finden. Unter den roten Teerfarbstoffen fand sich kein giftiger. (Hygien. Rdsch. **13**. 753—56. 1/8. Hyg. Inst. Dorpat.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Kwisda, *Gärungschemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1902. (Österr. Chemiker-Ztg. **6**. 337—39. 1/8.) WOY.

C. Wehmer, *Die Sauerkrautgärung.* Diese Gärung kommt — ähnlich anderen bekannten Prozessen (Kefirgärung, Gärung des Berliner Weifsbieres) — durch das regelmäfsige, einträchtige Zusammenwirken von Milchsäurebakterien mit Hefen zu stande, die sich in dem Zuckergehalt des Kohlsaftes (±4%) zu ca. gleichen Verhältnissen teilen. Diese und auch die Resultate bezüglich der Art der wirksamen Organismen weichen von denen CONRADS (Arch. Hyg. **29**. 56; C. **97**. I. 1098) ab. In überwiegender Zahl findet man einen exquisiten Milchsäurebildner, ein unbewegliches, nicht gasbildendes, fakultativ anaerobes Stäbchen, das mit dem Bakt. Brassicae acidae keine Ähnlichkeit hat. Vf. bezeichnet es als *Bakterium Brassicae.* Die Hefen des Sauerkrauts *(Saccharomyces Brassicae I—III)* gehören zu den unter-

gärigen Spezies u. sind mit CONRADs Kahmhefen nicht zu identifizieren; sie greifen nachweisbar Milchsäure nicht an. Andere Organismen sind Bakt. vulgare und Schimmelpilze, weniger harmlos für den Verlauf der Gärung Oidium lactis und Saccharomyces Mycoderma I u. II. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 625 bis 629. 8/8. Hannover.) PROSKAUER.

E. Wosnessensky u. **E. Elisseeff**, *Über die Atmungskoeffizienten verschiedener Heferassen in Rollkulturen auf diversen Stickstoffnährsubstraten.* Untersucht wurden Saccharomyces cerevisiae I HANSEN, Schizosaccharomyces Pombe u. Saccharomyces LUDWIGII. Die Atmungskoeffizienten erwiesen sich als abhängig von der Heferasse und dem Nährsubstrat. Bei den Heferollkulturen wurden meist grofse Atmungskoeffizienten erhalten, woraus man schliefsen kann, dafs in diesen Fällen, ungeachtet der vollen Aeration, alkoh. Gärung stattfand. Schizosaccharomyces Pombe, die auf phosphorsaurem NH_3 kultiviert wurden, gaben sehr kleine Koeffizienten, was auf die Abwesenheit der alkoh. Gärung hindeutet. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 629—36. 8/8. Botan. Lab. Petersburg. Frauenhochsch.) PROSK.

J. E. Barnard u. **H. R. de Morgan**, *Bakterientötende Wirkung einiger ultravioletten Strahlen.* Die Verss. wurden ausgeführt mit Bacillus coli communis, B. prodigiosus, B. subtilis, Mikrococcus tetragenus, Staphylococcus aureus und B. tuberculosis. Die Kulturen (in Gelatineschicht oder im hängenden Tropfen) wurden dem Bogenspektrum der Kohle u. verschiedener Metalle (Fe, Cd, Al) ausgesetzt u. nachträglich 24 Stunden bei 37° gehalten. Hierbei stellte es sich heraus, dafs die bakterientötende Wirkung lediglich von einem beschränkten Gebiet ultravioletter Strahlung (zwischen 3287 und 2265) ausgeht; deutlichen ultravioletten Linien entsprechen begrenzte sterile Linien auf der Agarschicht. Eine Eisenelektrode übt infolge grofsen Reichtums an ultravioletten Strahlen stärkere Wirkung als Kohle aus. Die Verss. mit Metallen werden zweckmäfsig in der Weise ausgeführt, dafs man die positive Kohle durch ein Gemisch von Kohle u. dem betreffenden Metall ersetzt. (Proc. Royal Soc. London **72**. 126—28. 31/7. [15/6.].) MITTASCH.

M. Gerlach und **J. Vogel**, *Weitere Versuche mit stickstoffbindenden Bakterien.* III. Teil. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8**. 669; **9**. 617; C. **1902**. II. 143; **1903**. I. 244.) Azotobakter chroococcum vermag nur bei Ggw. von Traubenzucker (als Repräsentant C-haltiger Nährstoffe) N aufzunehmen. Weitere Unterss. erstreckten sich auf die Prüfung des Verhaltens des genannten Organismus gegen anorganische Pflanzennährstoffe. Kalk und Phosphorsäure erwiesen sich als unentbehrliche Nährstoffe für die Bakterien aus der Azotobaktergruppe, dagegen konnten sie in einer Nährfl., die frei von K_2O und Na_2O war, wachsen und N aufnehmen. Beides wird jedoch durch die Ggw. der genannten beiden Metalle oder eines derselben begünstigt. Es werden ferner Verss. über die Abnahme der Virulenz des Azotobakters und über den Einfluss von Hefe- und Schimmelpilzen auf die Entw. dieser Bakteriengruppe mitgeteilt. Arten der ersteren vermögen die N-bindende Fähigkeit der letzteren herabzusetzen. Hefe und die verwendete Streptothrixart besafsen nicht die Fähigkeit, in N-freien Nährlsgg. zu wachsen und den freien N zu ihrer Ernährung zu verwenden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 636—43. 8/8. Posen.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Turiolignin* wird aus der KELLNERschen Ablauge gewonnen; etwas trübe, braune Fl., die wie das Ligno-

sulfit zu Inhalationen verwendet wird. — *Hetralin* ist ein Dioxybenzolhexamethylentetramin, weifse, luftbeständige Nadeln, l. in 14 Tln. k., 4 Tln. h. W., zers. sich erst oberhalb 160°. (Pharm. Ztg. **48**. 604—5. 29/7. 637. 8/8.) DÜSTERBEHN.

A. G. C. Paterson, *Untersuchung u. Identifizierung von gepulverter Ipecacuanha.* Vf. hat die für die Best. der Ipecacuanhaalkaloide bisher gebräuchlichen Methoden von PAUL und COWNLEY, BIRD und FRERICHS nachgeprüft und eine Reihe von Verss. zur Trennung des Emetins und Cephaelins angestellt. Er fand, dafs die Trennung der beiden Alkaloide wegen der Nichtunlöslichkeit des Emetins in Alkali und des teilweisen Überganges des Cephaelins aus der alkal. Lsg. in den Ä. keine vollkommene ist, dafs sich aber die Fehler in einem für praktische Zwecke genügenden Mafse gegenseitig aufheben, besonders wenn man das nachstehende Verf. befolgt. 12 g pulverisierte Ipecacuanhwurzel schüttelt man in einem Arzneiglase eine Stunde lang mit 10 ccm Ammoniak oder 10 ccm Na_2CO_3-Lsg. (1 : 3) und 120 g oder ccm eines Gemisches aus 1 Tl. Chlf., 1 Tl. Amylalkohol und 3 Tln. Ä., setzt 10—15 ccm W. zu, hebt 100 g oder ccm der äth. Lsg. ab, dampft sie, wenn NH_3 verwendet wurde, zur Hälfte ein, extrahiert die Alkaloide durch 15 ccm $^1/_{10}$-n. HCl und wäscht dreimal mit je 5 ccm W. nach. Zu der vereinigten wss. Alkaloidlsg. setzt man einen Überschufs von n. Kalilauge, schüttelt nacheinander mit 15, 10, 10 und 5 ccm Ä. aus, wäscht die vereinigten äth. Lsgg. mit 10, 5 und 5 ccm $^1/_{20}$-n. Kalilauge, mischt die $^1/_{20}$-n. Kalilaugen u. wäscht diese einmal mit 10 ccm Ä. Nunmehr mischt man sämtliche äth. Lsgg., dampft sie zur Trockne und wägt oder titriert den Rückstand als Emetin (Faktor für 1 ccm $^1/_{10}$-n. S. = 0,0248). Schliefslich mischt man die wss. alkal. Lsgg., säuert sie mit HCl an, macht sie mit NH_3 alkal., schüttelt das Alkaloid mit 20, 10, 10 u. 5 ccm schwerem Ä.-Chlf. (1 : 6) aus, dampft ein, wägt oder titriert als Cephaelin (Faktor: 0,0234). (Pharm. Journ. [4] **17**. 73—75. 18/7. 101—2. 25/7.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

K. Aso, *Über den Einfluſs des Verhältnisses zwischen Kalk und Magnesia auf das Wachstum des Maulbeerbaums.* Die Beobachtung, dafs Böden, auf denen sich vorzugsweise die Schrumpfkrankheit des Maulbeerbaums bemerkbar machte, erheblich mehr an MgO als an CaO (bestimmt durch Behandlung mit k. 10%ig. HCl) enthielten, veranlafste einige W.- und Bodenkulturen mit Maulbeerpflanzen, denen CaO und MgO in wechselndem Verhältnis gegeben wurde. Wie es in ähnlicher Weise früher bei anderen Kulturpflanzen (vgl. C. **1902**. I. 365 u. II. 396) gezeigt wurde, ergab sich auch hier ein für die Entw. der Pflanzen günstigstes Verhältnis von CaO : MgO, das zwischen 2 und 3 lag, und eine das Wachstum beträchtlich herabdrückende Wirkung eines Überschusses von MgO. Die Blätter wurden im letzteren Falle klein, jedoch wurden die eigentlichen Symptome der genannten Krankheit nicht beobachtet. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio **5**. 495—99; Sep. v. Vf.) MACH.

Max Lehmann, *Tabakdüngungsversuche.* Vf. berichtet über im Jahre 1900 begonnene und 1901 in erweitertem Umfange fortgesetzte Vegetationsverss. mit verschiedentlich variierten Düngungen zu Tabak. Die Ergebnisse werden in folgender Weise zusammengefafst: 1. Die Pflanzen zeigten in erster Linie Bedürfnis für N, der von allen Teilen der Pflanze gleich nötig gebraucht wird, sodann für K_2O, das hauptsächlich den Blättern und Wurzeln, und schliefslich für P_2O_5, die mehr den Stämmen zu gute zu kommen scheint. K_2O-Bedarf machte sich besonders

kurz nach der Verpflanzung bemerkbar. — 2. Die für die erste Entw. sehr dienliche Kalkung scheint das spätere Wachstum nicht wesentlich zu beeinflussen; zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der Pflanzen empfiehlt es sich jedoch, den CaO-Vorrat des Bodens sich nicht erschöpfen zu lassen. — 3. Von N-Düngern wirkte am besten Chilesalpeter, sodann schwefelsaures Ammonium und Blutmehl; letzteres scheint günstig auf die Glimmfähigkeit zu wirken. — 4. Unter den K_2O-Düngern wirkte Martellin entschieden am besten, ihm folgten Holzasche, Kaliumnitrat und -carbonat. — 5. Der in Japan als Tabaksdünger sehr geschätzte Rapskuchen läfst sich durch den billigen Sojabohnenkuchen vorteilhaft ersetzen. — 6. Chloride oder Sulfate eignen sich nicht für die Düngung, da sie die Glimmfähigkeit herabsetzen oder vernichten. Martellin u. K_2CO_3 wirken dagegen günstig darauf ein. — 7. Übermäfsig starke Düngungen sind nicht vorteilhaft, da sie den Gehalt der Blätter an W. erhöhen und eine stärkere Entw. der Wurzeln und Stämme zu Ungunsten der Blätter verursachen. — 8. Das Perchlorat ist kein Gift für den Tabak, wenn es nicht in zu grofsen Mengen zugegen ist. Es begünstigt die Entw. der Blätter und besonders der Wurzeln. Die Verss. werden fortgesetzt. (Landw. Vers.-Stat. **58**. 439—70. 12/8. Nishigahara. Kaiserl. Japan. landw. Zentral-Vers.-Stat.) MACH.

J. Hansen unter Mitwirkung von **K. Hofmann**, *Fütterungsversuche mit den bei dem Steffenschen Zuckergewinnungsverfahren entstehenden Zuckerschnitzeln.* Nach dem genannten Verf. werden die in Scheiben geschnittenen Rüben kurze Zeit mit nahezu sd. Rübenrohsaft behandelt u. danach abgepreſst; die getrockneten, zuckerreichen Preſslinge werden als Viehfutter verwendet. Über ihren Wert als Futtermittel im Vergleich zu anderen Zuckerfuttern sollten Fütterungsverss. mit Milchkühen Aufschluſs geben. Die verwendeten Zuckerschnitzel enthielten 6,78% W., 7,22% Rohproteïn, 6,55% Reineiweifs, 5,2% l. N-Substanz (nach STUTZER), 0,3% Rohfett, 69,2% N-freie Extraktstoffe, davon 39,7% Zucker, 12,83% Rohfaser und 3,67% Asche. Die sehr eingehenden Verss. haben gezeigt, daſs die Zuckerschnitzel ein von den Tieren gern genommenes, gut bekömmliches Futter sind, das seiner Nährwirkung nach einer ebenso grofsen Nährstoffmenge von Zucker in Form von Rohzucker, bezw. Melasse neben Trockenschnitzeln mindestens gleichzustellen ist. Die Zuckerschnitzel sind in diätetischer Beziehung der Melasse weit überlegen und können auch unbedenklich an Jungvieh verfüttert werden. Sie sind wertvoller als Diffusionstrockenschnitzel und besitzen aufserdem gegen andere Zuckerfutter den Vorzug grofser Handlichkeit. (Landw. Jahrbb. **32**. 337—69. 7/8. Bonn-Poppelsdorf. Akad. Gutswirtsch.) MACH.

J. Hansen und **H. Hecker**, unter Mitwirkung von **K. Hofmann**, *Die Verwendung indischer Rapskuchen.* Vergleichende Fütterungsverss. an Milchkühen mit aus indischer und aus deutscher Saat hergestellten Rapskuchen haben in Verb. mit einer näheren chemischen Unters. der in Vergleich gestellten Kuchen zu folgenden Ergebnissen geführt: Die Rapskuchen aus indischer Saat hatten bei gleichem Nährstoffgehalt keinen höheren Gehalt an Senföl als die aus deutscher Saat. In Bezug auf die Produktion von Milch und Milchbestandteilen haben die deutschen und indischen Kuchen im ganzen gleich gewirkt. Schädliche Wirkungen wurden trotz der ziemlich hohen Gabe von 4 kg auf 1000 kg Lebendgewicht bei keiner Rapskuchenart beobachtet, ebenso wenig ein bitterer Geschmack der Milch und der Butter. (Landw. Jahrbb. **32**. 371—402. 7/8.) MACH.

J. Volhard, *Untersuchungen über den Einfluſs des Erhitzens auf die Löslichkeit stickstoffhaltiger Futterbestandteile in Pepsin-Salzsäure.* Die verschiedentlich beob-

achtete Herabsetzung der Eiweifsverdaulichkeit unter der Einw. höherer Temperaturen veranlafste eine Reihe von hierauf bezüglichen Unterss. mit typischen Futtermitteln, aus denen sich ergab, dafs der Verdauungskoeffizient mit Erhöhung der Temperatur, bei der das Futtermittel getrocknet wird, kontinuierlich sinkt, dafs die Abnahme der Verdaulichkeit jedoch unwesentlich ist, wenn die Trocknungstemperatur 60° nicht überschreitet, und dafs auch solche Futtermittel, die bei ihrer Herst. bereits höheren Temperaturen ausgesetzt werden, wie getrocknete Biertreber und Schlempen, ebenfalls eine Abnahme der Verdaulichkeit beim Trocknen zeigen. (Landw. Vers.-Stat. **58**. 433—37. 12/8. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

Fred B. Forbes und **Gilbert H. Pratt**, *Die Bestimmung von Kohlensäure im Trinkwasser*. Vff. haben vergleichende Unterss. über die verschiedenen Methoden zur Best. von CO_2 in Trinkwässern ausgeführt und kommen in Übereinstimmung mit ELLMS und BENECKER (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 405; C. **1901**. II. 557) zu dem Schlusse, dafs die SEYLERsche Methode (Chem. News **70**. 104; C. **94**. II. 958; The Analyst **22**. 312; C. **98**. I. 220) für die Praxis die empfehlenswerteste sei, obgleich sie ebensowenig wie die PETTENKOFERsche Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit erheben kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 742—56. Juli. [27/4.] Boston. Massachusetts State Board of Health. Lab. for Water Analysis.) ALEXANDER.

Launcelot W. Andrews, *Titrationen mit Kaliumjodat*. Wird Jodkalium in neutraler Lsg. mit Chlorwasser titriert, so verläuft die Einw. nach der Gleichung:

$$KJ + 3Cl_2 + 3H_2O = KCl + HJO_3 + 5HCl.$$

Ist dagegen freie HCl in starkem Überschufs zugegen, so findet eine der Gleichung: $KJ + Cl_2 = KCl + JCl$ entsprechende Rk. statt. In beiden Fällen ist der Endpunkt daran zu erkennen, dafs ein bei der Titration gegenwärtiges, mit W. nicht mischbares Lösungsmittel ($CHCl_3$, CCl_4) farblos wird. Wird an Stelle von Chlorw. mit einer Kaliumjodatlsg. titriert, so hängt der Reaktionsverlauf ebenfalls von der Konzentration der S. ab und entspricht entweder der Gleichung:

$$5KJ + KJO_3 + 6HCl = 6KCl + 3J_2 + 3H_2O \text{ oder der Gleichung:}$$
$$2KJ + KJO_3 + 6HCl = 3KCl + 3JCl + 3H_2O.$$

Im ersteren Falle bleibt das nicht mischbare Lösungsmittel violett, im letzteren wird es farblos, während die Lsg. durch das gebildete JCl hellgelb wird. Die Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes beruht wahrscheinlich darauf, dafs JCl hydrolytisch gespalten wird ($JCl + H_2O = JOH + HCl$) und diese hydrolytische Spaltung durch genügend starke Konzentration der Säure vollkommen verhindert werden kann.

KJO_3-Lsgg. lassen sich vorteilhaft an Stelle von Chlorw. für Titrationen verwenden. Die vom Vf. zu seinen Verss. benutzte KJO_3-Lsg. enthielt 9,7465 g saures Kaliumjodat im Liter. 1 ccm dieser Lsg. entspricht 16,6 mg KJ.

Best. von Chromaten. Das Chromat wird in einer Glasstöpselflasche mit titrierter KJ-Lsg. im Überschufs versetzt, 5 ccm $CHCl_3$ und so viel konz. HCl zugesetzt, dafs dieselbe nach beendigter Titration mindestens die Hälfte des Gesamtvolumens ausmacht. Dann wird so viel KJO_3-Lsg. zugesetzt, bis das Chlf. (nach heftigem Schütteln) farblos wird. Aus der Differenz der verbrauchten Mengen wird der Chromatgehalt berechnet.

Chlorate. Die Chloratlsg. wird in einer Glasstöpselflasche mit einer bestimm-

ten Menge titrierter KJ-Lsg. versetzt, eine das Volumen der Lsg. mindestens um $^1/_3$ übersteigende Menge rauchender HCl zugefügt, die Flasche dicht verschlossen und nach dem Schütteln 15 Min. lang stehen gelassen. Dann werden 5 ccm $CHCl_3$ zugesetzt, die eine tief dunkelviolette Färbung annehmen müssen. Hierauf wird mit $^1/_{10}$-n. KJO_3-Lsg. titriert, bis das Chlf. (nach jedesmaligem kräftigem Schütteln) farblos geworden ist; 1 ccm $^1/_{10}$-n. KJO_3-Lsg. entspricht 2,782 mg (ClO_3).

Lsgg. von arseniger S. oder $AsCl_3$ können ebenfalls mit KJO_3-Lsg. titriert werden. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$2AsCl_3 + KJO_3 + 5H_2O = 2H_3AsO_4 + KCl + JCl + 4HCl.$$

In diesem Falle darf die Konzentration der HCl nicht zu groſs sein, da sonst der Endpunkt der Rk. (wahrscheinlich infolge B. und Dissociation von $AsCl_3$) unscharf wird. Nach beendeter Titration darf die Konz. der S. nicht mehr als 25% und nicht weniger als 12—15% betragen. Am geeignetsten ist eine Konzentration von ca. 20%. 1 ccm $^1/_{10}$-n. KJO_3-Lsg. = 9,9 mg As_2O_3 = 7,5 mg As. — Antimon kann in genau gleicher Weise bestimmt werden wie As und Ferrosalze analog wie Jodide. Die Ggw. von Cu und von Ferrisalzen beeinfluſst die Best. nicht. Die Methode ist deshalb besonders geeignet für die Best. von As und Sb bei Ggw. von Cu- und Ferriverbb. (z. B. Pariser Grün). Die Bunsensche Methode (Dest. mit KJ u. HCl) ist in diesem Falle nicht anwenbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 756—61. Juli. [5/5.] Chem. Lab. of the State Univ. of Iowa.) Alexander.

Bernhard Schöndorff, *Über die von Kutscher und Steudel beobachtete Unsicherheit in der Methode der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* Im Anschluſs an die Arbeit von Kutscher und Steudel (S. 463) erinnert Vf. an die von Argutinsky (Pflügers Arch. **46**. 581; C. **90**. I. 598) und von ihm (Pflügers Arch. **62**. 1; C. **95**. II. 951) veröffentlichten Unterss. Dieselben hatten festgestellt, daſs bei den für die Physiologie in Betracht kommenden N-Verbb. die Kjeldahlsche Methode den gesamten N ergibt. Die Wilfarthsche Modifikation dieses Verf. gab ausnahmslos die richtigen N-Werte. Über die Ursachen, weshalb Kutscher und Steudel zu schlechten Resultaten gelangt sind, lassen sich nur Vermutungen äuſsern (s. auch Zülzer u. Proskauer, Z. Hyg. **7**. 186; C. **90**. I. 142). Daſs die Kjeldahlsche Methode in chemischen Laboratorien nicht in groſsem Maſsstabe angewandt wird, liegt daran, daſs die Chemiker nicht immer wissen, in welcher Form der N gebunden ist. (Pflügers Arch. **98**. 130—34. 29/7. Physiol. Lab. Bonn.) Proskauer.

E. Rupp, *Über die Jodometrie des Phosphors.* (Vgl. C. **1903**. I. 419.) Bringt man in das Gemisch aus etwa 0,03 g festem weiſsem P und 100 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. 5 ccm CS_2 und 3—5 g Natriumkaliumtartrat, so ist die Rk.:

$$P_2 + 10J + 5H_2O = P_2O_5 + 10HJ$$

in 24 Stunden beendigt. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,00062 g P. Beim Abwägen der zwischen Fliefspapier abgetrockneten 3 cg Phosphor sind Wägefehler bis zu 1% unvermeidlich, die natürlich in dem Analysenresultate zum Ausdruck kommen. Enthält der verwendete P gleichzeitig As, so wird dieses nach der angegebenen Methode als P mitbestimmt: $As_2 + 5H_2O + 10J = As_2O_5 + 10HJ$. Eine getrennte Best. des As läſst sich nach dem Verf. von Gooch und Morris (Am. J. Science, Silliman [4] **10**. 151; C. **1900**. II. 820) ausführen. Man läſst 0,1 g P mit 3 g J, etwa 3 g KJ, ebensoviel $NaHCO_3$, 10 ccm CS_2 und 50 ccm W. 26 Stdn. stehen, säuert den aus Phosphat, Arseniat und Jodid bestehenden Kolbeninhalt mit verd. H_2SO_4 (1 + 5) so weit an, daſs etwa 5 ccm S. im Überschuſs vorhanden sind, kocht 25—30 Minuten auf dem Drahtnetz, entfernt die Jodfarbe durch SO_2-Lsg.,

kocht noch einige Minuten weiter, neutralisiert nach dem Abkühlen mit einem kleinen Überschufs von $NaHCO_3$ und titriert das gebildete As_2O_3 mittels $^1/_{100}$-n. Jodlsg. wie üblich. 1 ccm $^1/_{100}$-n. Jodlsg. = 0,000375 g As. — Befriedigende Resultate wurden bei der Best. des roten P erst dann erzielt, wenn dem Gemisch von 2—3 cg rotem P, 10—15 ccm $^1/_2$-n. Jodlsg. und der entsprechenden Menge $NaHCO_3$ eine geringe Menge CS_2 zugesetzt wurde. Die Rk. ist in 26 Stunden beendigt; praktisch wird man die Lsg. $1^1/_4$ Tag stehen lassen. — Reiner, kein Jod bindender CS_2 wird erhalten, wenn man den CS_2 mit $^1/_3$ Vol. rauchender HNO_3 24 Stunden unter häufigem Schütteln stehen läfst, mit W. wäscht und rektifiziert. (Arch. der Pharm. **241**. 321—26. 31/7. Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab. [Pharm. Abt.].) DÜSTERBEHN.

Armand-Dezsö Herzfelder, *Über die Bestimmung freier Phosphorsäure und die Menge derselben in Superphosphaten.* An Stelle der bisherigen Methoden, die Vf. kritisch erörtert, wird folgendes Verf. vorgeschlagen: Man extrahiert 1 g der gut zerkleinerten Probe mit wasserfreiem Ä. nach SOXHLET während 10 Stunden, nimmt den von Ä. befreiten Auszug dreimal mit je 20 ccm W. auf, filtriert und wäscht mit schwach durch Methylorange gefärbtem W. nach, bis keine Rotfärbung mehr wahrnehmbar ist. Das Filtrat titriert man mit Normallauge (Methylorange als Indikator). Verbraucht man weniger als 0,5 ccm, so wiederholt man die Best. zweckmäfsig mit einer gröfseren Probe. Um zu ermitteln, dafs sich nur freie P_2O_5 gel. hat, titriert man mit Phenolphtaleïn weiter, das nicht wie Methylorange gegen Monophosphat, sondern erst gegen Diphosphat neutral reagiert. Ist nur freie S. vorhanden, so beträgt der Unterschied beider Titrationen höchstens 0,05 ccm. Aus der Unters. einer Anzahl von Superphosphaten verschiedener Provenienz nach den alten und der neuen Methode, die noch durch gewichtsanalytische Best. der gel. P_2O_5 kontrolliert wurde, glaubt Vf. schliefsen zu dürfen, dafs die äther. Lsg. neben freier S. nur Spuren fremder Bestandteile enthält, und dafs daher seine Methode als die exaktere den Vorzug verdient.

Es ergab sich ferner, dafs deutsche und ungarische Superphosphate reicher an freier S. sind als französische u. englische, wohl weil in den ersten beiden Ländern nur nach in W. l. P_2O_5 gehandelt wird, und ein höherer Gehalt an freier S. das Zurückgehen verhindern soll. Da stark saure Fabrikate nachteilig wirken können, empfiehlt Vf., für den Maximalgehalt an freier S. einen Grenzwert festzusetzen. (Landw. Vers.-Stat. **58**. 471—79. 12/8. Budapest.) MACH.

T. E. Thorpe, *Die Bestimmung des Arsens in Brennmaterialien.* (J. Chem. Soc. London **83**. 969—74. August. London, W. C. The Government Laboratory. — C. **1903**. II. 394.) HENLE.

Armand Gautier, *Arsen im Meerwasser, im Steinsalz, Kochsalz, in den Mineralwässern etc. Seine Bestimmung in einigen gebräuchlichen Reagensien.* Vf. hat mit Hilfe seines neuen Verf. (S. 638) den As-Gehalt des Meerw., Seesalzes, Steinsalzes, der Mineralwässer, ferner des dest. W. und der beim physiologischen As-Nachweis zur Anwendung gelangenden Reagenzien bestimmt. Es enthielt Meerw. aus 5 m Tiefe (Küste der Bretagne) pro l 0,010 mg Gesamt-As (0,009 mg mineralisches, ca. 0,0008 mg organisches As und eine unbestimmbare Menge As in den Organismen des Meerw.), Meerw. (Nähe der Azoren) aus 10 m Tiefe pro l 0,025 mg, aus 1335 m Tiefe 0,010 mg, aus 5943 m Tiefe (6—8 m über dem Meeresboden) 0,080 mg As. In den letzteren Zahlen tritt der Einfluſs des Planktons und des vulkanischen Meeresbodens auf den As-Gehalt des W. zu Tage. Als As-haltig erwies sich ferner: die Kochsalzquelle von Misserey (0,010 mg pro l), weifses Tafelsalz (0,003 u. 0,001 mg pro 100 g), graues Kochsalz (0,045 mg pro 100 g) sog. englisches Tafelsalz (0,015 mg

pro 100 g), Steinsalz verschiedener Provenienz (0,0025, 0,014, 0,005 mg pro 100 g), bei Rotglut geschmolzenes Kochsalz (0,030 mg pro 100 g), Kochsalz vom Vesuv (0,175 mg pro 100 g). Das Kochsalz darf demnach als die hauptsächlichste Quelle für den As-Bedarf des menschlichen Körpers gelten, doch werden andererseits vom Körper pro Monat nicht mehr als 0,1 mg As auf diese Weise aufgenommen. Die Quellen von Vichy enthalten an As pro l: Grande Grille: 0,28 mg, Puits Chomel: 0,24 mg, Hôpital: 0,14 mg, Célestine: 0,12 mg, Hauterive: 0,31 mg.

Die folgenden Reagenzien enthielten an As: W. aus einer verzinnten Kupferblase nach Zusatz von 1‰ Na_2CO_3 destilliert: 0,0007 mg pro l, W., aus Glasgefäßen nach Zusatz von 1‰ $NaHCO_3$ destilliert: 0,0011 mg, Ammoniak: 0,0010 u. 0,0033 mg pro 100 ccm, $NaHCO_3$: 0,016 mg, Salpeter: 0,0015 mg, Kaliumsulfat: 0,006 mg pro 100 g, Ferrisulfatlsg. (30 g Fe_2O_3 pro l): 0,0004 mg pro 100 ccm, besonders gereinigte HNO_3: 0,000 23 mg pro 100 g, wss. SO_2-Lsg.: 0,005 mg pro 100 ccm, gereinigter H_2S: 0,0008 mg, reines Zink: 0,0000 pro 20 g. — Nach der alten Methode hat Vf. durch die 100 g gereinigter HNO_3 u. die übrigen Reagenzien 0,001 bis 0,0005 mg As in das Untersuchungsobjekt hineingebracht, eine Menge, die bei der Frage nach der Ggw. oder Abwesenheit von physiologischem As in einem Gewebe oder Organ störend wirken kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 232—37. [27/7.*] 374—75. [10/8.*].) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand, *Anwendung der kalorimetrischen Bombe zum Nachweis der Gegenwart von Arsen im Organismus.* Vf. schlägt vor, die Zerstörung der organischen Substanz in der mit Pt ausgekleideten kalorimetrischen Bombe vorzunehmen. Nach beendigter Verbrennung wird der Inhalt der Bombe in eine Schale gegossen, die Fl. vorsichtig zur Trockne gedampft, der Rückstand in etwas W. und einigen Tropfen H_2SO_4 wieder aufgenommen und die Lsg. direkt in den MARHSschen App. gebracht. Die Verbrennung gelingt leicht unter Zuhilfenahme von Schießbaumwolle (mit völlig reinen SS. hergestellt) als Entflammungsmittel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 266—68. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

Lucien Robin, *Trennung und gleichzeitige Bestimmung des Baryts, Strontians und Kalks.* Die Erdalkalien müssen in der Lsg. als Chloride oder Nitrate vorhanden sein. Ist die Lsg. sauer, so macht man sie schwach ammoniakalisch, gibt etwa 2% Ammoniumsalz hinzu, säuert mit Essigsäure schwach an u. versetzt sie in der Siedehitze mit überschüssiger $K_2Cr_2O_7$-Lsg., bis die Fl. eine rötliche Färbung zeigt. Man kocht etwa 5 Minuten weiter, kühlt durch k. W. ab, sammelt das Bariumchromat auf einem gewogenen Filter, wäscht es zuerst mit w., 0,5%ig., durch NH_3 schwach alkal. gemachter Ammoniumacetatlsg., später mit verd., 10%ig. A., trocknet bei 100—110° und wägt. Das barytfreie Filtrat macht man ammoniakalisch, versetzt es in der Siedehitze mit 3—4% Ammoniumsulfat, erwärmt die durch NH_3 stets schwach alkal. zu erhaltende Fl. weitere 15 Minuten auf 100°, kühlt ab, sammelt das $SrSO_4$, wäscht es mit einer schwach ammoniakalischen, 0,5—1%ig. Ammoniumsulfatlsg., nachher mit verd., 10%ig. A. aus, trocknet, verascht u. wägt. Das Ba- u. Sr-freie Filtrat versetzt man bei 80° mit Ammoniumoxalat, filtriert nach ½ Stunde das Calciumoxalat ab, wäscht es mit h. ammoniakalischem W. aus und überführt es in Carbonat oder Sulfat. — Das Verf. gibt gute Resultate u. läßt sich auch zur qualitativen Trennung der durch Ammoniumcarbonat gefällten u. in salzsäurehaltigem W. wieder gel. Erdalkalien benutzen (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 258—59. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

Dioscoride Vitali, *Einige Beobachtungen über den Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen.* (L'Orosi **25**. 145—48. — C. **1902**. I. 1307.) ROTH.

E. Rupp, *Über eine jodometrische Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium.*

Die Eigenschaft der Ferrocyanwasserstoffsäure, mit einer Reihe von Schwermetallen unl. Salze zu bilden, liefs sich für die indirekte Jodometrie der Schwermetalle nur beim Zink nutzbringend verwerten. Man versetzt 10 ccm 5%ig. Zinksulfatlsg. mit 20 ccm $^1/_{10}$-n. Ferrocyankaliumlsg. (Überschufs), verd. mit etwas W., läfst 30 Minuten stehen, gibt 20 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. hinzu und titriert nach einer Stunde in Ggw. von Stärkelsg. zurück. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,00981 g Zn. Die Reaktionsdauer soll nicht unter 30 Minuten, die Oxydationsdauer nicht wesentlich über 1 Stunde betragen. An Stelle der $^1/_{10}$-n. Ferrocyankaliumlsg. kann ebensogut eine impirische Lsg. verwendet werden. — Mit anderen Metallen (Mn, Cu, Co, Ni) angestellte Titrationsverss. verliefen durchweg negativ. Wegen der vielartigen Bindefähigkeit des Komplexions $Fe^{IV}Cy_6$ ist das Ferrocyankalium aufser für Zn als Fällungsreagens in jeder Beziehung ungeeignet. (Arch. der Pharm. **241**. 331—35. 31/7. Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab. [Pharm. Abt.].) DÜSTERBEHN.

E. Rupp, *Über eine jodometrische Gehaltsbestimmung von Chloralhydrat.* Während natriumkaliumtartrat- oder bicarbonathaltige Jodlsg. fast keine oder nur eine teilweise Oxydation des Chloralhydrats herbeiführt, wird letzteres durch ätzalkal. Jodlsg. glatt in CO_2 u. Chlf. zerlegt. Es darf jedoch nur so viel Natronlauge zugesetzt werden, dafs die Jodlsg. dauernd braunrot gefärbt bleibt, weil im anderen Falle Spaltung in Chlf. u. Ameisensäure eintritt. Eine der Praxis entsprechende Prüfungsvorschrift wäre die folgende: 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. versetzt man mit 2,5 ccm n. Kalilauge, gibt 10 ccm einer 10%ig. wss. Chloralhydratlsg. hinzu, verd. nach 5—10 Minuten mit ca. 50 ccm W. u. 5 ccm offizineller HCl u. titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat zurück. Der Verbrauch an letzterem bewege sich zwischen 12,9—13,5 ccm = 95—100% Chloralhydrat. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,008275 g Chloralhydrat (Arch. der Pharm. **241**. 326—28. 31/7. Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab. [Pharm. Abt.].) DÜSTERBEHN.

Franz Zetzsche, *Die Bestimmung des Acetons in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol.* Zu der in Ggw. von Äthylalkohol versagenden Methode von MESSINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3366; C. **89**. I. 64) ist zu bemerken, dafs die l. c. angegebene Reaktionsgleichung unrichtig und wie folgt zu formulieren ist:

$$12J_2 + 24KOH = 12KOJ + 12KJ + 12H_2O,$$
$$2CH_3COCH_3 + 6KOJ = 2CH_3COCJ_3 + 6KOH,$$
$$2CH_3COCJ_3 + 2KOH = 2CHJ_3 + 2KC_2H_3O_2,$$
$$2CHJ_3 + 6KOJ + 12KJ + 12HCl = 2CHJ_3 + 6KJ + 6J_2 + 12KCl + 6H_2O.$$

Bei der Ausführung der Best. mufs man genau darauf achten, dafs man die Lsg. nach der Jodoformb. nicht sauer macht, sondern nur gerade neutralisiert. — Das Verf. von DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 963; C. **99**. I. 233) gibt in wss. Lsg. gute Resultate, vor allem die titrimetrische Form, nach der die gekochte Lsg. auf 100 ccm aufgefüllt, ein aliquoter Teil (20 ccm) stark ammoniakalisch gemacht, mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. KCN-Lsg. versetzt und unter Zusatz von KJ mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. titriert wird. Die in 25 ccm der angewandten Acetonlsg. enthaltene Acetonmenge erhält man nach der Gleichung $A = \frac{n-a}{129{,}3}\ g$, wobei a die beim Titrieren von 10 ccm $^1/_{10}$-n.-KCN-Lsg. nach Zusatz von 5 ccm des DENIGÈSschen Reagenses, n die beim Titrieren der 20 ccm Lsg. unter Zusatz von 10 ccm $^1/_{10}$-n. KCN-Lsg. verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. bedeuten. Reiner Methylalkohol (aus dem Oxalsäureester) gibt entgegen den Angaben von DENIGÈS mit dem Hg-Reagens keine Fällung u. kann bis zu 20% zugegen sein. Der Gehalt an Äthylalkohol dagegen soll, wie auch DENIGÈS angibt, möglichst nicht über 1% steigen. Diese Methode ist also für die Best. des Acetons in Äthylalkohol nur in beschränktem

Mafse tauglich. Annehmbare Resultate erhielt Vf., als er 100 ccm des denaturierten A. mit 50 g wasserfreiem $Ba(OH)_2$ 24 Stdn. stehen liefs, aus der breiartig gewordenen M. auf dem Wasserbade 20 ccm abdestillierte, hiervon 1 ccm mit W. auf 100 ccm verdünnte und von dieser Lsg. 25 ccm mit 25 ccm Reagens erhitzte und titrierte. (Pharm. Centr.-H. **44**. 505—10. 6/8.) DÜSTERBEHN.

E. Rupp u. **A. Schiedt**, *Über eine jodometrische Gehaltsbestimmung von Hydrargyrum cyanatum.* Jodlsg. wird durch das offizinelle Merkuricyanid augenblicklich entfärbt, jedoch läfst sich Stärkelsg. hier nicht verwenden, da das entstehende Jodcyan ähnlich wie freies Jod Stärke bläut. Wegen der gelblichen Farbe der Reaktionsfl.: $HgCy_2 + 4J = HgJ_2 + 2JCy$ ist der Endpunkt der Rk. kein scharfer. Die Verss., das störend wirkende Jodcyan dadurch zu entfernen, dafs man 10 ccm der Cyanidlsg. unter Bicarbonatzusatz mit 20 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg., also einen Überschufs, versetzte und darauf mit 5 ccm verd. HCl ansäuerte, um der Gleichung: $JCy + HJ = HCy + J_2$ entsprechend das JCy zu zersetzen, gelangen nicht, weil gleichzeitig das gebildete HgJ_2 sein Jod ebenfalls abgibt und gegen Cl tauscht: $HgJ_2 + 2JCy + 2HCl = HgCl_2 + 2HCy + 4J$. Es gelingt jedoch, die zu niedrigen Resultate der zuerst angegebenen Titrationsweise durch eine zweite, in umgekehrter Weise vorgenommene Titration zu kompensieren. Die auf diese Weise gewonnenen Mittelwerte sind brauchbar, vorausgesetzt, dafs beide Male annähernd gleiche Mengen reagieren. Die zur Titration verwendete Cyanidmenge soll 0,1 g nicht überschreiten. (Arch. der Pharm. **241**. 328—30. 31/7. Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab. [Pharm. Abt.].) DÜSTERBEHN.

H. Ley, *Ein Beitrag zur Honigfälschungsfrage.* Die im folgenden beschriebene Rk. gestattet, einen Naturhonig von einem reinen Kunsthonig u. den meisten der im Handel befindlichen Honigsurrogate zu unterscheiden und einen Zusatz von über 20% Invertzucker und über 10% Rohrzucker, Stärkezucker und Melasse zu erkennen. Zur Ausführung der Rk. ist folgendes Reagens erforderlich. Eine Lsg. von 10 g $AgNO_3$ in 100 g dest. W. wird mit 20 ccm 15%ig. Natronlauge versetzt, der Nd. abfiltriert, mit 400 ccm dest. W. ausgewaschen, in 10%ig. NH_3 gel. u. die Lsg. mit wss. NH_3 auf 115 g aufgefüllt. Zwecks Prüfung des Honigs löst man 1 Tl. desselben in 2 Tln. W., filtriert, versetzt 5 ccm des Filtrats mit 5 Tropfen des Reagenses, verschliefst das Reagensrohr mit einem Wattebausch, legt es sofort 5 Minuten lang in ein sd. Wasserbad und beobachtet sodann die Farbe der Fl. Die Naturhonige zeigen nach dieser Behandlung eine dunkle Farbe, sie sind nicht direkt durchsichtig, aber — vor allem die Heidehonige — im auffallenden Licht fluoreszierend. Beim Umschütteln der Fl. erscheint dieselbe braunrot, durchsichtig, an der Glaswandung einen braungrünlichen, resp. gelbgrünlichen Schein zurücklassend. Dieser grünliche Farbenton ist das Charakteristische der Rk. Kunsthonige, Honigsurrogate oder Gemische derselben mit Naturhonig erscheinen nach analoger Behandlung undurchsichtig braun bis schwarz, besonders aber entbehren dieselben beim Umschütteln des an der Glaswandung zurückbleibenden, gelblichgrünen Scheines. Diese Silberrk. wird, wie diesbezügliche Verss. ergeben haben, durch flüchtige Stoffe bedingt, die im Naturhonig sich vorfinden, im Kunsthonig aber fehlen; sie scheint daher mit dem Aroma des Honigs im Zusammenhange zu stehen. (Pharm. Ztg. **48**. 603—4. 29/7. Elberfeld.) DÜSTERBEHN.

Angelo Mosso und **Giacomo Marro**, *Analyse der Gase des Blutes unter verschiedenem Barometerdruck.* Bei derartigen Bestst. ist vor allem ein schnelles Arbeiten erforderlich, da sonst wie z. B. bei den neuesten Analysen von TISSOT (Compt. rend. hebdomadaires de la Société de biologie 6/12. 1901. 20/6. 1902), der

die Analysen 13—15 Stunden nach Entnahme der Proben ausführte, Differenzen entstehen. Sehr zweckmäfsig erwies sich zu derartigen Blutunterss. der App. und das Verf. von BARCROFT u. HALDANE (Journ. of Physiology. Mai. 1902), das von den Vff. in geeigneter Weise modifiziert, folgende Vorteile bietet: a) Man hält bei jedem Vers. das Tier nur höchstens 5 Min. gebunden. b) Man kann an einem Tage mehrere Verss. mit demselben Tier ausführen, ohne irgend eine Arterie aufser Tätigkeit zu setzen, und braucht ihm jedesmal nur 1 ccm Blut zu entnehmen u. c) bereits 15 oder 20 Minuten nach der Probeentnahme befreit man dieselbe von dem darin enthaltenen Sauerstoff. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 460 bis 465. 22/7.) ROTH.

Angelo Mosso und **Giacomo Marro**, *Über die Veränderungen, welche in den Gasen des Blutes auf dem Gipfel des Monte Rosa eintreten.* An Hunden und Kaninchen stellten Vff. mit dem im vorsteh. Ref. angegebenen App. vergleichende Verss. einmal in Turin (276 m), in Capanna Regina Margherita (4560 m), in Gressoney la Trinité (1627 m), sowie im Col d'Olen (2900 m) an. Vor der Unters. wurde an dem betreffenden Orte immer erst ein Tag verweilt, damit die Tiere sich erst etwas an die Umgebung gewöhnt hatten, u. wurde das Blut immer den Tieren, wenn sie noch nüchtern waren, entnommen. Auch hier erwies es sich stets erforderlich, die Analysen sofort auszuführen. Kontrollverss. unter verschiedenem Barometerdruck wurden noch nach der Rückkehr in Turin angestellt. Die zahlreichen Verss., deren Ergebnisse auch graphisch dargestellt sind, lassen bei Abnahme des Druckes deutlich auch eine bemerkenswerte Abnahme in der Menge des O und der CO_2 im Blute erkennen. So verblieben z. B. im Mittel auf 100 Tle. O, resp. CO_2 bei 740 mm Druck im Blute bei 430 mm nur 81,21 O, bezw. 85,4 CO_2, doch sind diese Zahlen durchaus nicht als konstant anzusehen, vielmehr bei den einzelnen Tieren von den Ernährungsbedingungen etc. abhängig. Unter gleichen Bedingungen ergab aber ein Tier bei schnell aufeinander folgenden Beststt. übereinstimmende Werte. Die gleichzeitige Abnahme von O u. CO_2 bei Verminderung des Druckes ist ein komplizierterer Vorgang, dessen Ursachen Vff. durch eine erneute Expedition aufzuklären gedenken. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 466—77. 22/7.) ROTH.

H. C. Sherman und **M. J. Falk**, *Der Einfluſs der atmosphärischen Oxydation auf die Zusammensetzung und die Konstanten fetter Öle.* Vff. haben vergleichende Unterss. ausgeführt über die Veränderungen, die gewisse Konstanten fetter Öle bei der durch Licht und Luft bewirkten Oxydation erleiden, um festzustellen, ob sich quantitative Beziehungen finden lassen, die es ermöglichen, aus den bei einer veränderten Probe gefundenen Zahlen die ursprüngliche Beschaffenheit derselben zu bestimmen. Proben von ca. 200 g Öl wurden mehrere Monate lang unter gelegentlichem Schütteln in unverkorkten, vor Staub geschützten Flaschen an einem sonnigen Orte stehen gelassen. Diese Proben wurden dann mit Kontrollproben verglichen, die in vollständig gefüllten, luftdicht verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt worden waren. Die Konstanten der letzteren hatten während der Zeit keine Veränderungen erlitten, während die der Luft u. dem Licht ausgesetzt gewesenen Proben die in der Tabelle angegebenen Änderungen zeigten.

1. sind die bei frischen Proben, 2. die bei der Einw. von Licht und Luft ausgesetzt gewesenen Proben gefundenen Zahlen, beim Leinöl sind 2. die nach vier und 3. die nach acht Monaten gefundenen Zahlen. Beim Leinöl, das am stärksten oxydiert wird, wurden auch Elementaranalysen an frischen, acht Monate lang in Flaschen der Einw. von Luft u. Licht ausgesetzt gewesenen u. in dünner Schicht

bis zu halbfestem Zustande oxydierten Proben ausgeführt, die ein Ansteigen des O-Gehalts ohne Änderung des Verhältnisses C : H zeigten.

		$D^{15,5}_{15,5°}$	Hübl'sche Zahl	Maumené-sche Zahl	Mitchell-sche Zahl	Freie Säure (als Ölsäure)	Reichert-Meissl'sche Zahl
Olivenöl	1.	0,917	83,8	100	16,9	2,65	0,43
	2.	0,923	77,4	127	20,3	3,27	0,75
Schweineschmalz .	1.	0,917	73,3	106	16,7	0,90	0,56
	2.	0,927	66,7	116	18,4	1,92	1,59
Baumwollsamenöl .	1.	0,920	102,8	161	21,4	0,14	0,16
	2.	0,934	92,0	215	27,0	1,27	1,96
Maisöl	1.	0,924	117,2	174	—	2,78	0,60
	2.	0,935	107,0	216	—	4,59	1,40
Mohnöl	1.	0,923	125,3	202	25,2	2,75	—
	2.	0,931	117,1	214	27,7	3,63	—
Robbentran . .	1.	0,926	145,3	—	—	0,69	1,00
	2.	0,947	120,3	—	—	3,39	2,40
Leinöl	1.	0,934	178,0	—	31,3	1,33	0,49
	2.	0,942	165,8	—	—	2,23	1,10
	3.	0,966	139,4	—	32,8	4,45	2,64

Hazura (Monatshefte f. Chemie **9**. 459) hat nachgewiesen, dafs bei den nicht trocknenden Ölen die Oxydation im wesentlichen in einer Addition von OH an die ungesättigten Fettsäuren besteht. Wenn bei der Oxydation keine Änderung des Volumens stattfindet (Ballantine, J. Soc. Chem. Ind. **10**. 29), so müfste die durch Einführung von OH bewirkte Erhöhung der D. der Verminderung des Jodabsorptionsvermögens direkt proportional sein, d. h. die prozentuale Erhöhung der D. müfste sich zur Jodzahl verhalten wie OH : J (17,008 : 126,85 oder 1 : 7,46). Wird zu den bei den oxydierten Proben gefundenen Jodzahlen (vgl. Tabelle) der Wert zugerechnet, der durch Multiplikation von 7,46 mit der in % ausgedrückten Erhöhung der D. erhalten wird, differiert die so berechnete Jodzahl von der bei den frischen Proben gefundenen um höchstens 1,5, bei den nicht trocknenden u. halb trocknenden Ölen (die ersten fünf Proben) um durchschnittlich nur 0,2%. Aus den bei oxydierten Ölen erhaltenen Zahlen kann demnach D. oder Jodzahl des frischen Öles berechnet werden, wenn eine der beiden bekannt ist. Ist keine der beiden Zahlen bekannt, so kann die Jodzahl aus der Differenz der D. des oxydierten Öles und der durchschnittlichen D. der betreffenden Ölsorte berechnet werden. Ist das betreffende Öl rein, so mufs die berechnete Jodzahl innerhalb der Zahlengrenzen liegen, die bei reinen frischen Ölen gefunden werden. Da bei trocknenden Ölen entweder eine direkte Absorption von O oder Kondensation unter Austritt von W. stattfindet, so kann die Methode auf diese nicht angewendet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 711—16. Juli. [1/5.] New-York. Havemeyer Lab. of Columbia Univ.) Alexander.

Georges Maneuvrier, *Über eine neue physikalische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des Wasserzusatzes bei den Weinen.* Vf. schlägt vor, die Weine auf Wässerung aufser auf chemischem Wege auch auf physikalischem durch Best. der elektrischen Leitfähigkeit, bezw. des elektrischen Leitwiderstandes zu untersuchen. Letzterer nimmt unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen mit wachsendem Wassergehalt zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 281—83. [27/7.*].) Düsterb.

C. O. Weber, *Zur Analyse von Kautschukwaren.* Die von Grimshaw, Tom

und BARNES angegebenen Methoden zur Analyse von Kautschukwaren (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 338; C. **1903**. I. 1379) sind nicht neu, sondern decken sich in allen Teilen mit den von HENRIQUES und dem Vf. längst publizierten Methoden. (Gummizeitung **17**. 652.) RASSOW.

Constantin Kollo, *Der Identitätsnachweis organischer Arzneimittel, gestützt auf die Immediatanalyse.* (Fortsetzung von C. **1903**. I. 1440.) In der l. c. angedeuteten Weise charakterisiert Vf. das Pyrogallol, die Gallussäure, das Tannin, Tannigen, Terpinhydrat, Chloralhydrat, Phenylurethan, die Weinsäure, das Chlf., Jodoform, den A., Ä., Essigäther, Salicylsäuremethylester u. das Tribromphenol. (Fortsetzung folgt.) (Pharm. Post **36**. 345—46. 14/6. 441—43. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Walther Straub, *Über eine neue Methode des quantitativen Nachweises von Phosphor in öliger Lösung.* (Vgl. S. 317.) Schüttelt man 10 ccm einer 0,1%igen Lsg. von P in Olivenöl mit 25 ccm einer 1%igen wss. Lsg. von Kupfersulfat, so entsteht zunächst eine schwarzbraune Emulsion, indem jedes einzelne Öltröpfchen von einer Schicht Kupferphosphür überzogen wird. Nach 4—5-stündig. Schütteln ist diese schwarzbraune Farbe verschwunden; beim ruhigen Stehen trennt sich das Gemisch in zwei Schichten, uud aller P ist nun in der kupfersulfathaltigen wss. Lsg. nach den gebräuchlichen Methoden der Phosphorsäurebest. mit Leichtigkeit zu finden. Auf diese Weise ausgeführt, bietet die Methode noch den Vorteil, schon in der Entfärbung der Emulsion einen Indikator für die Beendigung des Oxydationsprozesses zu besitzen. Die Genauigkeit der Methode ist dann diejenige des Nachweises der H_3PO_4 bei Ggw. von Cu und H_2SO_4. Daſs die Ggw. von Cu für den Vorgang nicht von spezifischer Bedeutung ist, beweist die Tatsache, daſs auch beim Schichten von Phosphoröl auf HNO_3 der P als H_3PO_4 in die wss. Lsg. geht. Die Rk. erfolgt bei dieser Anordnung jedoch so langsam, daſs ihr keine praktische Bedeutung zukommt. — In gut verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt, erleidet das Phosphoröl entgegen der Ansicht von EKROOS (Arch. der Pharm. **236**. 627; C. **99**. I. 216) keinen Verlust an elementarem P. — Selbst beträchtliche Verdünnung des Phosphoröls beeinträchtigt die Genauigkeit der Best. nicht. Das Ausschütteln ist bei den konzentriertesten Ölen am längsten fortzusetzen (5 Stdn.). Vf. vermochte von 0,0025 g P, gel. in 10 ccm Öl, noch 0,00248 g als Pyromagnesiumphosphat zur Wägung zu bringen. (Arch. der Pharm. **241**. 335—40. 31/7. Leipzig. Pharmak. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles u. **Moriz Oppenheim**. *Über den Eiweiſsgehalt des Blutes Syphilitischer.* Die von den Vff. zur quantitativen Best. der Eiweiſskörper im Blute verwendete Methode hat bereits der eine der Vff. (Münch. med. Wchschr. **49**. Nr. 38; Monatshefte f. Chemie **23**. 589; C. **1902**. II. 772. 1224) veröffentlicht. Die Eiweiſskörper werden nach ihrer Oxydation mit unterbromigsaurem Natrium behandelt, wobei ein bestimmter, sehr beträchtlicher Prozentsatz ihres N in Gasform entweicht. Bei Entnahme von 0,2 ccm Blut werden ca. 4—5 ccm N entwickelt, so daſs man Schwankungen, welche auf einen abnormen N-Gehalt des Blutes schlieſsen lassen, sicher beobachten kann. Die Unterss. wurden am Blut von 44 Patienten ausgeführt, die sich in verschiedenen Stadien der Syphilis befanden. Der Eiweiſsgehalt des Blutes dieser Personen zeigte in allen Stadien keine wesentliche Veränderung gegenüber der Norm. Es wird daher weder durch die Krankheit als solche, noch durch die wie immer geartete Therapie (z. B. Quecksilbertherapie) erheblich oder gesetzmäſsig beeinfluſst. (Z. f. Heilk. **24**. Heft 6. Abtlg. f. Chirurg. u. verw. Diszipl. Wien. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

J. M. Stillman u. **Aloin J. Cox**, *Über gewisse Faktoren, welche die Fällung von Calcium und Magnesium durch Natriumcarbonat beeinflussen.* Vff. haben gefunden, dafs die üblichen Methoden der Reinigung von an Ca- u. Mg-Salzen reichen Kieselspeisewässern durch Kalk und Natriumcarbonat sehr wechselnde Resultate geben, und haben Unterss. zur Ermittlung der das verschiedenartige Verhalten bedingenden Faktoren ausgeführt. Sie betreffen 1. den Einfluſs, den die Ggw. von Na-Salzen (Chlorid u. Sulfat) auf die Fällung von Ca und Mg durch Soda ausübt, 2. den Einfluſs, den unter wechselnden Bedingungen die Zeit auf die Fällung ausübt. Zum Vergleich wurden schlieſslich auch einige analoge Verss. über die Fällung von Mg durch $Ca(OH)_2$ angestellt. Die Resultate sind graphisch dargestellt und lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 732 bis 742. Juli. [30/3.] Stanford. Univ. Cal.) ALEXANDER.

F. J. R. Carulla, *Unvorhergesehene Gefahrenquelle bei den Schwefelsäuresaturatoren für Ammoniak.* An den überdeckten Teilen der Saturationsgefäſse in den *Ammoniumsulfatfabriken* sind Sicherheitsventile anzubringen, wenn auch der Teil des Kessels, aus dem das kristallisierte Salz herausgefischt wird, mit der Luft kommuniziert und das Rohr für die nicht absorbierten Gase für normale Verhältnisse weit genug ist. Es hat sich nämlich gezeigt, dafs bei sehr tiefem Stand der absorbierenden Schwefelsäure durch die aus den nicht von Fl. bedeckten Löchern des Gaseinleitungsrohrs auf die Oberfläche der Fl. direkt drückenden Gase die sd. Fl. aus dem offenen Teil des Kessels herausgeschleudert werden kann. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 607—8. 30/5. [29/4.*] Bezirksverein Manchester.) RASSOW.

Maximilian Toch, *Rostschutz von Eisen und Stahl.* Es sind Eisenteile in vollkommen gut erhaltenem Zustande gefunden worden, die Jahrhunderte lang, in Cement oder Mörtel eingebettet, unter der Erde gelegen haben. Vf. hat deshalb untersucht, wie sich Portlandcement als Schutzmittel von Eisen und Stahl gegen das Rosten verhält. Es wurde gefunden: 1. Wird eine geeignet zusammengesetzte Cementfarbe auf eine beginnende Oxydation zeigende Eisenfläche gebracht, so schreitet die Oxydation nicht weiter fort. 2. Ist der angewandte Cement sehr fein und frei von Eisen, Calciumsulfat u. Sulfiden von geringem spezifischem Gewicht, so bindet er sich schnell und bildet an der Oberfläche des Metalles einen vom Regen nicht abwaschbaren Überzug. 3. Bei genügender Dichte kann der Cementmörtel mit alkalifester, gut haftender Farbe bestrichen werden und bildet dann einen absoluten Schutz des Eisens gegen Feuchtigkeit, CO_2 oder Betriebsdämpfe. 4. Für Eisen oder Stahl bestimmte Cementpaste muſs mit reinem W. angerührt werden, und das Gemisch muſs mindestens 15 Min. lang gerührt werden, damit Kalkhydrat gebildet wird. 5. Freier Kalk an der Oberfläche der Cementschicht nimmt schnell CO_2 auf und wirkt dann nicht schädigend auf Leinölfarbe ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 761—66. Juli. [6/2.] New-York.) ALEXANDER.

Cyrill Hájek, *Fischfett und seine Verarbeitung in der Fettindustrie.* Das in der Farbe dem Knochenfett ähnliche, in der Struktur griesliche Fischfett von mehr oder weniger durch verbrannte N-haltige Körper verdecktem Trangeruch, enthielt als Mittel von 6 Proben 4—15% Verunreinigungen, ergab 80,8—95,5% Ausbeute an Fettsäuren und zeigte folgende Konstanten: Jodzahl 41—44, Säurezahl 16,9 bis 40,0, F. des Fettes 43,5—46,5°, F. der Fettsäuren 38—45°, E. derselben 41,75—43°. Nach diesen Analysen wäre das Fett mit sonstigen reinen Fetten, selbst in Mengen

bis zu 25%, ganz gut zu verarbeiten. Ein Vers. im Grofsen, bezüglich dessen, sowie sonstiger technischer Bemerkungen des Vfs. auf das Original verwiesen werden mufs, bestätigte diese Annahme. Im Durchschnitt erhielt Vf. bezogen auf das Neutralfett in % 53,1 Stearin, 36,9 Oleïn, 3,29 Goudron und 7,028grädiges Rohglycerin. (Seifensieder-Ztg. **30**. 580—81. 12/8. u. 597—98. 19/8.) ROTH.

Fritz Frank u. **Ed. Marckwald**, *Verwendung von Teer und Teerölen in der Kautschukwarenindustrie.* Ein kurzer Überblick über Darst. und Unters. von Teer und Teerölen vom Standpunkt der deutschen Gummiindustrie aus. Zum Lösen sollten nur die einheitlichen *Xylolfraktionen*, welche von 130—150 oder 160° zu 90% sd., bezw. *Xylol* selbst verwandt werden. Zur k. Vulkanisation eignet sich nach den Vff. ein sogen. *technisches Benzol*, das von 80—85° C. zu 90% siedet. (Gummi-Ztg. **17**. 5/6. Sep. v. Vff. 8 SS.) ROTH.

Fritz Frank, *Torfmoor als Kraft- und Lichtzentrale.* Besprechung des ZIEGLERschen Torfgasgenerators und der Verwertung des rohen Torfteeres als Anreicherungsmittel für Torfgeneratorgas nach dem System HUMPHRY-Glasgow. Auch die Anreicherung durch Acetylen ist von DICKMANN vorgeschlagen worden. (Mitteilung d. Vereins z. Förderung d. Moorkultur im Deutschen Reiche **21**. 204—5. 1/6. Berlin.) ROTH.

Fritz Frank, *Torfverkokungsverfahren.* Vf. bespricht das ZIEGLERsche Verf., das heute vollkommen durchgearbeitet ist und technisch rentabel erscheint. (Mitteilung d. Vereins z. Förderung d. Moorkultur im Deutschen Reiche **21**. Sep. vom Vf. 5 SS. Berlin.) ROTH.

Edmond O'Neill, *Californisches Petroleum.* In allen Teilen Californiens kommt Petroleum vor, in gröfseren Mengen jedoch nur im südlichen Teile. Die hauptsächlich in Betracht kommenden Distrikte sind: Ventura, Los Angeles, Orange, Santa Barbara, Kern u. Fresno. Los Angeles und andere Distrikte werden schon seit 40 Jahren ausgebeutet, liefern aber erst seit 1892 gröfsere Mengen Öl, weil die Quellen vorher nicht tief genug gebohrt worden waren. 1897 wurden 1 400 000 Barrels produziert, 1902 ca. 13 000 000 Barrels. Die Qualität des in den verschiedenen Distrikten vorkommenden Petroleums differiert sehr stark, D.D. schwanken von 10—50° Bé. Ursprünglich ist die Beschaffenheit des californischen Petroleums wahrscheinlich eine einheitliche, u. die Verschiedenheiten werden durch natürliche Destillations-, bezw. Filtrationsprozesse veranlafst, durch welche leichtere Öle gebildet werden, während ein dichterer, asphaltreicher Rückstand zurückbleibt. In chemischer Beziehung scheint das californische Petroleum zwischen den pennsylvanischen u. russischen Erdölen zu stehen. Es enthält Paraffine, Benzol-KW-stoffe und Naphtene. Die meisten Sorten enthalten N und S. Der S scheint in Form einer flüchtigen Verb. vorhanden zu sein, da er beim Fraktionieren häufig fast vollkommen in einer, innerhalb sehr enger Kp.-Grenzen liegenden Fraktion erhalten wird. Das californische Rohpetroleum wird hauptsächlich für Heizzwecke verwendet, in geringerem Umfange zur Fabrikation von Gas. Das Raffinieren von Rohöl wird in ständig steigendem Umfange ausgeführt. Es sind gegenwärtig 33 Raffinerien im Betrieb, die täglich 8—10000 Barrels raffinieren. Die Destillate — Benzine, Leuchtpetroleum und Schmieröle — sind, mit Ausnahme der Benzine, nicht von sehr guter Beschaffenheit und werden hauptsächlich als Zusatz zu pennsylvanischen Ölen verwendet. Der Asphaltrückstand ist dagegen von sehr guter Beschaffenheit, und zuweilen wird das Öl nur zur Gewinnung von Asphalt destilliert. Die spezifische Viskosität der Rohöle verringert sich sehr stark mit ansteigender Temperatur und erreicht bei 100° die Viskosität des W. oder ist auch

geringer. Der Gehalt an bei verschiedenen Temperaturen flüchtigen Stoffen variiert sehr stark. Der N-Gehalt variierte bei 9 Proben von 0,001—0,669%, der S-Gehalt bei 10 Proben von 0,062—0,950%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 699—711. Juli. [9/1.] Berkeley. Chem. Lab. Univ. of California.) ALEXANDER.

Leo Martius, *Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Staub in Gasen.* Für die Verwendung von *brennbaren Gasen*, besonders *Gichtgasen* in Gaskraftmaschinen, bedarf es einer Reinigung derselben (am besten durch Waschen mit zerstäubtem W.) u. einer Kontrolle der Reinigungsvorrichtungen durch exakte Best. des in den Gasen noch verbleibenden Staubes. An Stelle der Wattefilter, die hygroskopisch und daher sehr schlecht zu wägen sind, verwendet Vf. Papierfilterscheiben, die in trichterartigen Apparaten eingespannt werden, u. welche die Gase von unten nach oben durchströmen. Der Staub wird vollkommen darin zurückgehalten und kann mit dem gewogenen Filter zur Wägung gebracht werden. Praktischer verascht man beide und bekommt durch Wägung des Rückstandes Zahlen, die wohl vergleichbar sind, da der Gehalt des Staubes an verbrennbaren Materialien (Koks) gering und konstant zu sein pflegt. (Stahl u. Eisen **23**. 735—38. 15/7.) RASSOW.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 10b. Nr. 144629 vom 25/1. 1901. [24/8. 1903].

Maria Goffin geb. Fichefet, Brüssel, u. **Joseph Caël**, Paris, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Kohle aus Fäkalien und Abfallstoffen.* Es wird zunächst aus zerkleinerten Papierabfällen oder Papier- und Stoffabfällen durch Kochen mit W. eine breiartige M. hergestellt, welche durch Druck entwässert und durch Behandeln mit Schwefelsäure in der Wärme in einem durch ausgeschiedenen Kohlenstoff schwarzgefärbten Brei von kleisterartiger Beschaffenheit verwandelt wird. Mit diesem kleisterartigen Brei werden die getrockneten und zerkleinerten Fäkalien, Abfälle aus Schlachthäusern, tote Tiere u. dergl. innig in Knetapp. vermischt, worauf unter fortwährendem Kneten brennbare Fll. wie Petroleum, Teerextrakt und Schiffsteer, zugesetzt werden; nach dem Kneten wird die M., welcher behufs etwaiger Erzielung einer besonders lebhaften schwarzen Farbe noch Teer- oder Pflanzenkohle zugesetzt werden kann, in üblicher Weise in einer Brikettformpresse in Formen gepreßt. Der somit als Bindemittel benutzte Kleister verleiht dem künstlichen Brennmaterial außer der schwarzen Färbung eine höhere Heizkraft.

Kl. 12i. Nr. 133040 vom 11/1. 1900. [17/8. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 112483 vom 24/5. 1899, vgl. früheres Zus.-Pat. 125303, C. **1901**. II. 1100.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form.* Die durch Aussalzen gemäfs dem Verf. der Patentschriften 112483, 125303 u. 144632, s. nachstehend, dargestellten Hydrosulfite, welche beim gewöhnlichen Trocknen unter Luftabschluß, selbst im Vakuum, leicht partielle Zers. erleiden, können nun dadurch in sehr haltbarer Form und staubtrocken gewonnen werden, daß man das den feuchten Salzen noch anhaftende W. durch Waschen derselben mit rasch verdampfenden, sich mit

W. leicht mischenden Fll., wie AA., Aceton etc., entfernt und event. noch z. B. mit Ä. nachwäscht.

Kl. 12i. Nr. 144632 vom 11/1. 1900. [28/8. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 112483 vom 24/5. 1899; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form.* Das Aussalzverf. des Haupt- u. I. Zus.-Patentes läfst sich nun dahin abändern, dafs zum Aussalzen aufser dem dort benutzten Kochsalz auch andere Salze verwendet werden können, namentlich solche, die durch Löslichkeit in W. ausgezeichnet sind, wie Natriumnitrit, Natriumacetat, Chlorzink, Chlormagnesium, Chlorcalcium etc., jedoch mit Ausnahme von Chlorbarium, welches durch Bariumsulfat und Bariumsulfit verunreinigte Prodd. liefern würde. Häufig scheiden sich hierbei Doppelsalze aus. Mit Hilfe von Chloriden der alkal. Erden und der Schwermetalle sind bereits früher aus Alkalihydrosulfitlsgg. feste Hydrosulfite dargestellt worden [vgl. Patent 113949, (C. **1900**. II. 793) und die britische Patentschrift 21126/98 von GROSSMANN]. Die hierbei verwendeten Alkalihydrosulfitlsgg. waren neutral oder schwach alkal. (vgl. Anspruch 3 des genannten Patentes) und wurden dargestellt durch Neutralisieren der Alkalihydrosulfitrohlaugen mit 1 Mol. einer Base auf 1 Mol. Hydrosulfit, z. B. mit Kalk (vgl. Patentschrift 113949, S. 2, Abs. 3 u. die darauf folgende Gleichung), bezw. durch weiteres Zufügen einer Base, z. B. Kalk, und die aus diesen Lsgg. dargestellten Hydrosulfite waren durch rein chemische Fällung entstandene schwer-, bezw. unl. Produkte.

Kl. 12i. Nr. 144633 vom 7/1. 1902. [28/8. 1903].

Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur Darstellung reiner, hochgrädigster Salpetersäure.* Zur Darst. reiner, hochgrädigster Salpetersäure durch Erhitzen von Salpeter und Schwefelsäure im Vakuum unter Verwendung von so viel Schwefelsäure zur Zers. des Salpeters, dafs am Schlufs der Operation Bisulfat gebildet ist, wird von der zur Zers. des Salpeters erforderlichen Schwefelsäure zuerst nur ungefähr ein Dritteil und die übrige Menge entsprechend der abdestillierenden Salpetersäure allmählich zugesetzt, und zwar so, dafs die Schwefelsäure einen in den Destillationsstutzen eingesetzten, mit Bimssteinstücken oder dergl. angefüllten Rieselbehälter passiert, wobei sie die entgegenkommende, abdestillierende gasförmige Salpetersäure konz. und von Verunreinigungen befreit. Durch diesen periodischen Zusatz der Schwefelsäure wird die bei sofortigem Zusatz der gesamten Schwefelsäure sonst gegen Mitte der Operation eintretende unbezähmbare Schaumbildung, welche die Tonapparatur gefährdet und die abdestillierende Salpetersäure verunreinigt, vermieden.

Kl. 12i. Nr. 144243 vom 28/9. 1902. [28/8. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 142467 vom 22/7. 1902; vgl. S. 77.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Natriumoxyd.* Das Verf. des Hauptpatentes kann auch in der Weise ausgeführt werden, dafs man an Stelle von Natriumnitrat, bezw. Natriumnitrit die Erdalkalinitrate oder -nitrite mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln, wie Ätzalkali, verwendet, wobei Gemische von Natriumoxyd mit Erdalkalioxyd. event. neben Ätzalkali etc., entstehen. Den Prozefs veranschaulichen folgende Gleichungen:

$$10\,Na + Ba(NO_3)_2 = 5\,Na_2O + BaO + N_2 \text{ und}$$
$$6\,Na + Ba(NO_3)_2 = 3\,Na_2O + BaO + N_2.$$

Kl. 26d. Nr. 144004 vom 16/5. 1902. [24/8. 1903].

Ernst Burschell, Landau, Pfalz, *Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel.* Die Reinigung von Gasen, insbesondere des von Ammoniak befreiten Leuchtgases von Schwefelwasserstoff mittels Eisenoxydsalzlsg. [$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S$] geht nur sehr langsam vor sich, auch wirkt die entstehende freie S. hindernd auf die Umsetzung ein. Rasch u. sicher wird nun die durch obige Gleichung ausgedrückte Oxydation des Schwefelwasserstoffs bewirkt, wenn den angewendeten Eisenoxydsalzen noch Salze solcher Metalle beigemischt werden, welche zum Schwefelwasserstoff eine gröfsere Verwandtschaft besitzen, u. deren Schwefelverbb. sich mit Eisenoxydsalzen umsetzen können; am besten haben sich als solche Metallsalze die des Kupfers bewährt. Der sich abspielende Prozefs wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4 \text{ und}$$
$$CuS + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2FeCl_2 + S.$$

Durch Reduktion der Kupferoxydsalze durch Einw. der Eisenoxydulsalze kann weiterer Schwefelwasserstoff oxydiert werden. Das Gas wird bei Ausführung des Reinigungsverf. in irgend einer der bekannten App. (Rieseltürme, rotierende Wäscher etc.) mit den Metallsalzlsgg. in innige Berührung gebracht. Die erhaltenen Oxydulsalzlsgg. können nach gänzlicher oder teilweiser Reoxydation von neuem angewendet werden; diese Oxydation kann ohne Unterbrechung oder in bestimmten Zeitabschnitten ausgeführt werden.

Kl. 26d. Nr. 144210 vom 1/5. 1902. [25/8. 1903].

Walther Feld, Hönning a. Rh., *Verfahren zur Überführung des in Destillationsgasen oder Verbrennungsgasen enthaltenen Cyans in lösliche Eisencyanverbindungen.* Bei den meisten der bisher bekannten Verff. zur Reinigung des Leuchtgases und dergleichen vom *Cyan*, sei es durch Eisenoxyd allein oder durch Eisenoxyd in Ggw. eines Alkalis oder Erdalkalis, wird das Cyan zum Teil oder ganz in unl. Form als Berlinerblau abgeschieden, und zwar so lange, bis das vorhandene Eisenoxyd durch den im Gas enthaltenen Schwefelwasserstoff vollkommen reduziert war. Schwefelwasserstoff wirkt aber auf bereits vorhandenes Berlinerblau nicht mehr ein. Die Gewinnung des Cyans in Form von löslichen Eisencyanverbb. völlig frei von unl. Eisencyanverbb. gelingt nun, wenn man dafür Sorge trägt, dafs nur solche MM. mit dem vom Cyan zu befreienden Gase in Berührung kommen, welche neben den Oxyden, Hydraten oder Carbonaten der Alkalien, der alkal. Erden des Magnesiums oder Aluminiums nur Eisenoxydulverbb. enthalten. Dabei kann das Absorptionsgemisch in fester Form oder in Form einer Fl. zur Anwendung gelangen, nur mufs das Mischungsverhältnis von Eisen zu Alkali so gewählt werden, dafs mindestens auf 1 At. Eisen in der zur Absorption verwendeten Eisenverb. 4 At. eines einwertigen Alkalis, oder bei Anwendung von Verbb. mehrwertiger Elemente eine den 4 At. entsprechende Menge dieses Elements vorhanden ist. Bei Anwendung von *Eisenvitriollsg.* und *Kalk* wird dann das Cyan in Form l. *Ferrocyancalciums* (*Calciumferrocyanids*) gemäfs folgenden Gleichungen gewonnen:

$$FeSO_4 + 3CaO = FeO + 2CaO + CaSO_4 \text{ und}$$
$$FeO + 2CaO + 6HCN = Ca_2Fe(CN)_6 + 3H_2O.$$

Stets ist bei Ausführung des Verf. auf Ausschliefsung von Luft zu achten, um die B. von Eisenoxyd zu verhüten. Man kann z. B. auch von Eisenoxydsalzlsgg. ausgehen, in welchen man dann das Eisenoxyd, z. B. mittels des Schwefelwasserstoffs des von Cyan befreiten Gases zunächst reduziert; nach beendeter Reduktion wird dann der Kalk hinzugefügt. Ebenso gut kann man auch ein in W. suspen-

diertes Gemisch von Kalkhydrat u. Eisenoxyd erst der Einw. cyanfreier, reduzierender Gase aussetzen, ehe man das von Cyan zu befreiende Gas damit wäscht; sollte hierbei das Kalkhydrat Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure absorbieren, so hindert dies die spätere Absorption des Cyans nicht. In gleicher Weise wird bei Verwendung fester Gemische von Eisenoxydul und Kalk verfahren; auch hier wird das Gemisch zunächst mit cyanfreien Gasen wie oben reduzierend behandelt, um alles Eisenoxyd zu zerstören. Sollte bei der Verwendung von Schwefelwasserstoff für diese reduzierende Behandlung Schwefeleisen entstehen, so beeinträchtigt dies die spätere Absorption des Cyans und die B. l. Eisencyanverbb. in keiner Weise. Man kann sogar an Stelle von zu reduzierendem Eisenoxyd oder von Eisenoxydul von vornherein *Schwefeleisen* verwenden, wenn man nur dafür Sorge trägt, dafs dasselbe, sobald die Absorption des Cyans beginnt, frei von Eisenoxyd, bezw. von Eisenoxydverbb. ist.

Kl. 40a. Nr. 144282 vom 7/9. 1902. [28/8. 1903].

Stanislaw Laszczynski, Miedzianka bei Kielce (Russ. Polen), *Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Metallen, insbesondere Kupfer und Zink, aus ihren Erzen mittels unlöslicher Anoden.* Um bei der Elektrolyse von Metallsalzlsg. mit unl. Anoden u. ohne Anwendung eines Diaphragmas die anodische Oxydation der Kationen zu verhindern, werden um die unl. Anode enganliegende poröse und vollkommen durchlässige Packungen oder Gewebe herumgelegt, deren Dicke im umgekehrten Verhältnis zur angewendeten Stromdichte steht. Auf diese Weise gelingt z. B. die *Elektrolyse eisenhaltiger Kupferlaugen*, auch wenn darin doppelt so viel Eisenvitriol als Kupfersulfat vorhanden ist, da die sonst die Kupferausscheidung illusorisch machende B. von Ferrisulfat infolge der Verhinderung der anodischen Oxydation des Eisens vermieden wird; das gleiche gilt von der elektrolytischen Abscheidung von Zink aus manganhaltigen Zinklaugen, aus denen das Eisen ja leicht vorher entfernt werden kann, bei deren Elektrolyse aber bisher die anodische Oxydation des schwer aus dem Elektrolyten zu entfernenden und sich darin anreichernden Mangans bisher die kathodische Abscheidung des Zinks störte, bezw. wobei die entstehende Übermangansäure das auf der Kathode abgeschiedene Zink angriff und zerfrafs. Dafs die anodische Umhüllung tatsächlich die B. von Übermangansäure verhindert, wird daran erkannt, dafs die Lsg. klar und farblos bleibt, während sonst die Lauge sich dunkelrot färbt.

Kl. 89d. Nr. 144574 vom 30/9. 1902. [28/8. 1903].

Moritz Weinrich, Yonkers (New-York), *Verfahren, Rohrzucker durch Kalk zu reinigen und vor Invertierung zu schützen.* Zur Reinigung von Rohrzucker und auch zur Beseitigung des unangenehmen Geschmacks und Geruchs der erhaltenen Endmelasse oder des Sirups, welche bisher solche Sirupe für menschlichen Genufs kaum brauchbar machten, wird mit dem Rohrzucker eine geringe Menge (2—5 Gewichtsprozente) von fein gemahlenem, gebranntem oder gelöschtem, pulverförmigem Kalk gemischt und die Mischung erwärmt und gelüftet. Hierauf wird der Nichtzucker von den Zuckerkristallen und dem diesen anhaftenden, bei der vorigen Behandlung gebildeten Zuckerkalk mit Sirup oder mit Dampf oder mit beiden abgewaschen, worauf Zucker und Zuckerkalk in W. gel. wird, aus welcher Lsg. der Kalk in bekannter Weise mittels Kohlen- oder Phosphorsäure oder schwefliger S. abgeschieden wird. Oder der nicht gewaschene, mit Kalk etc. wie oben behandelte Rohrzucker wird direkt ohne Waschung aufgelöst und der Kalk wie vorstehend abgeschieden.

Schlufs der Redaktion: den 24. August 1903.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLANDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Viennent de paraître

Oeuvres complètes

de

J. C. Galissard de Marignac

publiées par **E. Ador.**

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

(I. vol.: LVI et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. vol.: 839 pages avec 7 planches.)

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.

Les mémoires originaux de C. de Marignac (— sur les poids atomiques des corps simples, recherches cristallographiques, sur la chaleur spécifique des solutions salines etc. —) publiés à l'origine principalement dans les Archives des sciences physiques et naturelles de Genève, dans les Annales des Mines, dans les Annales de Chimie et de Physique etc., sont peu accessibles aux recherches des Chimistes, c'est pourquoi à la demande de plusieurs savants, ils ont été réunis en volumes.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

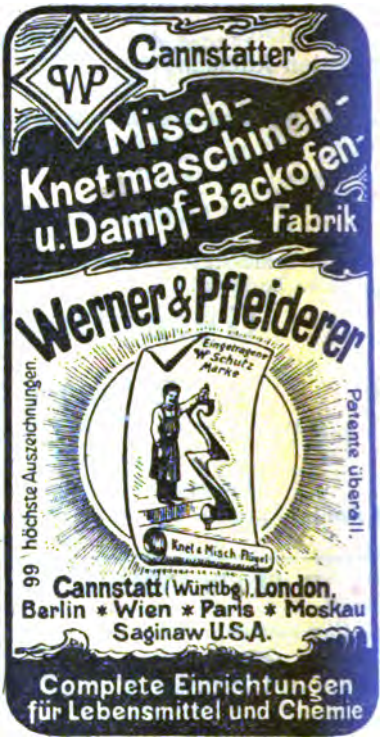
Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.80.

Dr. Sauer und Dr. Göckel,
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Messinstrumente** für Maass- und Gasanalyse, specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preislist. u. Angaben.

Chemiker mit pyrotechnisch. Kenntniss z. Mitarb. an einer Erfindung ges. Offert. unter **U. 560** an **Haasenstein & Vogler, A.-G., Dresden.**

Junger Mann, 19 J. alt, seit 2 Jahren in einer Chemikalienhandl., wünscht Posten zu ändern. Gef. Antwort sub „Drogist P. A. 983" an **Rudolf Mosse, Prag.**

Max Stuhl,
Berlin N., Friedrichstr. 130.
Glastechnische Werkstätten
zur Anfertigung
feinster Glasinstrumente und Apparate für alle Zweige der Wissenschaft und Technik.
Specialität: **Doppelwandige Gefässe für flüssige Luft.**



Fr. Chr. Fikentscher
Ges. m. beschr. Haftung.
Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1200 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.
Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 12. 1903. Bd. II.
S. 697—754.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Berlin. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Allihn (F.), Universaldreifuss mit verstellbaren Zungen 697.
Thon (E.), Neuer Scheidetrichter 697.
Atwater (W. O.) u. Snell (J. F.), Bombenkalorimeter und dessen Anwendung 697.
Parmentier (A.), Autoklav für mannigfache Zwecke 697.
Schröder (J.), Vorlesungsapp. für physikalische Chemie 698.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Traube (J.), Theorie d. kritisch. Zustandes 699.
Mc Intosh (D.), Potentialdifferenzen mit gesättigten Lsgg. 699.
Russ (R.), Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen 699.
Bigelow (S. L.), Einfluss gelöster Gase auf die Leitfähigkeit 700.
Hardy (W. B.) und Willcock (Miss E. G.), Oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid, gezeigt an dem Beispiel des Jodoforms 700.
Strutt (R. J.), Stark durchdringende Radiumstrahlen 701.
Guillaume (Ch. É.), Anwendung der Nickelstahle 701.
Schmitz (H. E.), Best. der spezifischen Wärme, besonders bei niederen Temperaturen 701.
Desmoulière (A.), In verschiedenen Milchsorten enthaltenes Salolferment 702.
Mayer (O.), Demonstration der katalytischen Wirkung der Eisensalze 702.

Anorganische Chemie.

Preuner (G.), Die Isotherme der Schwefeldissociation bei 448° 702.
Ernestine und Fireman (P.), Einw. von Phosphoniumjodid auf Polychloride 702.
Strömholm (D.), Molekularverbb. von Jod 704.
Ramsay (W.) und Soddy (F.), Radioaktivität und Erzeugung von Helium aus Radium 704.
Warschauer (F.) und Müller, Metaphosphate 704.
Moissan (H.) u. Kouznetzow (A.), Chromwolframdoppelcarbid 705.
Wallbridge (W. K.), Doppelsalz von Kalium- und Bariumnitrat 706.

Fortini (V.), Neues Doppelseleniat des Thalliumsesquioxydalauns 706.
Lebeau (P.), Zers. des Lithiumcarbonats durch Hitze 706.
Pinnow (J.), Verbrennung des Magnesiums 706.
Benson (Cl. C.), Reaktionsgeschwindigkeit in Lsgg. mit Eisensulfat, Jodkalium und Chromsäure 707.
Lebeau (P.) und Figueras (J.), Chromsilicide 707.
Lebeau (P.), Industrielle Siliciummangane 707.
Colani, A., Binäre Verbb. des Urans 707.
Huggins (W.) und Huggins (Lady), Spektrum der freiwilligen Lumineszenz von Radium bei gewöhnlichen Temperaturen 708.
Puschin (N. A.), Legierungen des Quecksilbers 708.
Hanriot, Kolloidales Silber 708.

Organische Chemie.

Sabatier (P.) und Senderens (J. P.), Umwandlung der Aldehyde und Ketone in AA. durch katalytische Hydrierung 708.
Henry (L.), Methylenhydroxylbromid 709.
Swarts (F.), Difluoressigsäure 709.
Bouveault (L.) und Blanc (G.), Reduktion der Ester der SS. mit komplexer Funktion 710.
Michael (A.), Kondensation von Oxalsäureäthylester mit Äthylen- und Trimethylencyanid 711.
Oechsner de Coninck (W.), Verhalten einiger zweibasischer organischer SS. bei hohen Temperaturen 712.
Tarbouriech, Sekundäre Amide 712.
Beccari (L.), Rk. des α-Cyanpropionsäureesters mit Benzaldehyd 713.
Piccinini (G.), Kondensation des Cyanessigesters mit Zimtaldehyd und mit Piperonal 713.
Wells (H. L.), Doppel- und Tripelthiocyanate von Cäsium, Kadmium und Silber 715.
Freundler (P.), Benzoylderivv. des Hydrazobenzols und seiner Homologen 716.
Allain-Le Canu (J.), Einw. des Phenylhydrazins auf die Alkylbromide und -jodide 716.
Raikow (P. N.), Abhängigkeit der Azidität der Phenole von ihrer Zus. und Struktur 716.
Bougault (J.), Entfernung von Pikrinsäureflecken 718.
Magini (R.), Ultraviolette Absorptionsspektra der o-, m- und p-Isomeren 718.
Alway (F. J.) und Walker (A. B.), Einw. von Schwefelalkalien auf p-Nitrobenzylanilin 718.
Alway (F. J.) und Bonner (W. D.), Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und den Molekulargewichten von p- und m-Nitrosobenzaldehyd 718.
Kuhn (R.), B. von Estersäuren 719. — Einw. von AA. auf gemischte Anhydride 719.
Curtiss (R. S.), Gewisse Substitutionsprodd. des Anilinomalonsäureäthylesters 720.
Michael (A.), Geschichte der Isozimtsäure 721
Guareschi (I.), Hexasubstituierte 1,2-Dihydrophtalsäuren 721.
Kondakow (J.) und Schindelmeiser (J.), Fenchylderivv. 722.
Tschirch (A.) u. Weil (L.), Gurjunbalsam 723.
Schmidlin (J.), Thermochemische Unterss. über die Farbstoffe, Rosanilin und Pararosanilin 724.
v. Braun (J.), Einw. von Bromcyan auf Benzylcyanid 725.
Bargellini (G.), Dibromnaphtalsulfosäure 725.
Aschan (J.), Unters. einiger vom Kap stammender Aloesorten 725.
Heller (G.), Farbstoffnatur des Indigos 726.
Decker (H.), Eliasberg (O.) und Wisloçki (W.), Ammoniumverbb. Einw. von Alkalien auf die Oxydihydrobasen 726.
Paal (C.) u. Koch (C.), Dimethylpyridazindicarbonsäureester 727.
Beccari (L.), Cholsäure 727.

Physiologische Chemie.

Lindet (L.), Kohlehydrate der Gerste und ihre Umwandlungen im Verlauf der Keimung 728.
Posternak (S.), Eigenschaften und die chemische Zus. der phosphoorganischen Reservesubstanz der Chlorophyllpflanzen 728.
Charabot (E.) und Laloue (G.), Verteilung einiger organischer Substanzen im Geranium 728.
Wefers-Bettink (H.) und Van der Haar (A. W.), Unters. eines Pfeilgiftes der Dajaks aus Ost-Borneo 729.
Kanger (A.), Erikolin 729.
Pontag (J. J.), Unters. des russischen Rauchtabaks und des Cigarettenrauches 729.
Godlewski (E.), Eiweifsb. in den Pflanzen 730.
Gautier (A.), Kommt Arsen in allen Organen des Tierkörpers vor? 731.
Bertrand (G.), V. von Arsen in den Vogeleiern 731.
Labbé (H.), Natur und Schätzung der alkalischen Rk. des Blutes 731.
Falloise (A.), Vorhandensein des hämolytischen Alexins im Blutplasma 732.
Porcher (Ch.), Zucker der Büffelmilch 732.
Eisenberg (Ph.), Bindungsverhältnisse zwischen Toxin und Antitoxin 732.
Sachs (H.), Cytotoxine des Blutserums 733.
Dobrowolski (St.), Cytotoxine der Plazenta 733.
Belli (C. M.), Ernährung ohne Salz und ihre Wirkung auf den Organismus, speziell auf die Assimilation der Nahrungsmittel und auf den Stickstoffwechsel des Menschen 733.
Laves (E.), Nachw. des Zuckers im Harn durch Gärung 733.
v. Sobierański (W.), Nierenfunktion und Wirkungsweise der Diuretica. Veränderung der Nierenepithelien unter dem Einfluß verschiedener Diuretica 733.

Straub (W.), Quantitative Unters. des Eindringens v. Alkaloiden in lebende Zellen 734.

Pharmazeutische Chemie.

Eschbaum (F.), 3mm-Abtropffläche und eine Normaltropfpipette 734.
Moschkowitsch (H. F.), Wertbest. der Präparate der Folia Digitalis 735.
Liebreich (O.), Wertbest. der narkotischen Extrakte in chemischer und pharmakologischer Hinsicht 735.
Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 735.
Blomquist (A.), Neuere Quecksilberpräparate aus metallischem, nach der Amalgamationsmethode fein verteiltem Quecksilber 736.
Frenkel (M.), Medizinische Superoxyde. Hopogan und Ectogan 736.
Van der Wielen (P.), Bereitung von Extractum Chinae liquidum 736.

Analytische Chemie.

Horn (D. W.) und Van Wagener (E. M.), Kalibrierungsmethode für Büretten 737.
Lippmann (E.), Verbrennungen mit Kupferoxydasbest 737.
Schloesing père (Th.), Mechanische Bodenanalyse 737.
Kaiser (A.), Best. des in W. gelösten Sauerstoffs 738.
Lenormand (C.), Neue Methode zur Best. der organischen Substanz im W. und besonders in solchen Wässern, welche Chloride und Bromide enthalten 738.
Kastle (J. H.) und Clark (M. E.), Jodcyan als ein Indikator für Säuren 739.
Bader (R.) und Stohmann (A.), Modifikation der volumetrischen Stickstoffbest. nach Dumas 740.
Bayer (A.), Neue quantitative Ammoniakbestimmungsmethode 740.
Cousins (H. H.) und Hammond (H. S.), Best. von ausnutzbarer Phosphorsäure und Kali in Kalkböden 741.
Prost (E.) und v. Winiwarter (E.), Best. des Arsens in seinen Erzen und in den metallurgischen Nebenprodd. 741.
Thorpe (T. E.), Elektrolytische Best. kleiner Mengen von Arsen, besonders in Braumaterialien 741.
Leidié und Quennessen, Neue Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse des Osmiumiridiums 741.
Komarowsky (A.), Furfurol und einige Aldehyde der aromatischen Reihe als Reagens auf Fuselöl, bzw. Isoamylalkohol im rektifizierten Weingeist 742.
Baubigny (H.) u. Chavanne (G.), Neues Verf. zur Best. der Halogene in den organischen Verbb. 742.
Schidrowitz (Ph.), Ermittlung und Best. von Mineralsäuren in Essigsäure und Weinessig 742.
François (M.), Best. des Pyridins in wässriger Lsg. 742.
Juckenack (A.), Unters. und Beurteilung von eigelbhaltigen Nahrungs- und Genufsmitteln, insbesondere von Eierteigwaren und Eierkognak 743.
Fendler (G.), Nachw. von Eigelb in Margarine 743.
Wijs (J. J. A.), Jodzahl des Baumwollsamenöles, des Erdnufsöles und einiger anderer Öle und Fette 744.
Dieterich (K.), Unterss. von Bienenwachs 744.
Laborde (J.), Best. des Ammoniaks in den Weinen und dessen Rolle bei der Unterscheidung der Mistellweine von den Süfsweinen 744.
Martin (E.), Chemische Best. des Alkoholgehaltes der Weine 745.
Partheil (A.), V. und Best. der organischen SS. des Weines 745.
Monfet (L.), Freie und an Schwefel gebundene Phenole; Methode für deren Best. 746.
Fischer (A.), Phosphornachw. 746.
Ambühl (G.), Best. des Bleichgrades weifser Textilprodd. 746.

Technische Chemie.

Krōhnke (O.), Wirkungsweise des Oxydationsverf. bei der Abwasserreinigung 747.
Friedrich (K.), Silber in calciniertem Borax des Handels 747.
Swinburne (J.), Chlorschmelze und Elektrolyse 747.
Gin (G.), Elektrometallurgie des Aluminiums 748.
Fries (J.), Wassergehalt im lagernden Malz 748.
Knecht (E.), Theorie des Färbens 748.
Knapstein (C.), Zerstäubungsverf. beim Färben von Stoffen und Ketten 748.
Lumière (A. L.) u. Seyewetz (A.), Anwendung des Acetons als Ersatzmittel der Alkalien in den photographischen Entwicklern 749.

Patente.

Dieffenbach (O.), Ausführungsform chemischer Kontaktverf. 749*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. monoalkylierter Amidoanthrachinone 750*.
Borchers (W.) und Stockem (L.), Elektrolytische Gewinnung von Calcium 751*.
Isabellen-Hütte, G. m. b. H., Manganaluminiumbronze 751*. — Darst. magnetisierbarer Manganlegierungen 752*.
Les Établissements Poulenc Frères und Meslans (M.), Darst. von Calciumaluminiumlegierungen mit hohem Calciumgehalt 752*.
Donard (E.) und Labbé (H.), Abscheidung von stickstoffhaltigen Substanzen und Fett aus Mais oder dessen Rückständen unter Gewinnung eines einheitlichen Eiweifsstoffes 752*.
Finkler (D.), Darst. von Eiweifs aus eiweifshaltigen Materialien 753*.
Bibliographie 753.

Namenregister.

Allain-Le Canu, J. 716.
Allihn, F. 697.
Alway, F. J. 718.
Ambühl, G. 746.
Aschan, J. 725.
Atwater, W. O. 697.
Bader, R. 740.
Bargellini, G. 725.
Baubigny, H. 742.
Bayer, A. 740.
Beccari, L. 713. 727.
Belli, C. M. 733.
Benson, Cl. C. 707.
Bertrand, G. 731.
Bigelow, S. L. 700.
Blanc, G. 710.
Blomquist, A. 736.
Bonner, W. D. 718.
Borchers, W. 751.
Bougault, J. 718.
Bouveault, L. 710.
Braun, J. v. 725.
Charabot, E. 728.
Chavanne, G. 742.
Clark, M. E. 739.
Colani, A. 707.
Cousins, H. H. 741.
Curtiss, R. S. 720.
Fendler, G. 743.
Figueras, J. 707.
Finkler, D. 753.
Fireman, P. 702.
Fischer, A. 746.
Fortini, V. 706.
François, M. 742.
Frenkel, M. 736.
Freundler, P. 716.
Friedrich, K. 747.
Fries, J. 748.
Gautier, A. 731.
Gin, G. 748.
Godlewski, E. 730.
Guareschi, I. 721.
Guillaume, Ch. É. 701.
Hammond, H. S. 741.
Hanriot 708.
Hardy, W. B. 700.
Heller, G. 726.
Henry, L. 709.
Horn, D. W. 737.
Huggins, Lady 708.
Huggins, W. 708.
Isabellen-Hütte, G. m. b. H. 751. 752.
Juckenack, A. 743.
Laves, E. 733.
Lebeau, P. 706. 707.
Leidié 741.
Lenormand, C. 738.
Les Établissements Poulenc Frères 752.
Liebreich, O. 735.
Lindet, L. 728.
Lippmann, E. 737.
Lumière, A. L. 749.
Magini, R. 718.
Martin, E. 745.
Mayer, O. 702.
Mc Intosh, D. 699.
Meslans, M. 752.
Michael, A. 711. 721.
Moissan, H. 705.
Monfet, L. 746.
Moschkowitsch, H. F. 735.
Müller 705.
Oechsner de Coninck, W. 712.
Paal, C. 727.
Parmentier, A. 697.
Partheil, A. 745.
Piccinini, G. 713.
Pinnow, J. 706.
Schloesing père, Th. 737.
Schmidlin, J. 724.
Schmitz, H. E. 701.
Schröder, J. 698.
Senderens, J. B. 708.
Seyewetz, A. 749.
Snell, J. F. 697.
Sobieński, W. v. 733.
Soddy, F. 704.
Stockem, L. 751.
Stohmann, A. 740.
Straub, W. 734.
Strömholm, D. 704.
Strutt, R. J. 701.
Swarts, F. 709.
Swinburne, J. 747.
Tarbouriech 712.
Thon, E. 697.
Thorpe, T. E. 741.
Traube, J. 699.
Tschirch, A. 723.
Van der Haar, A. W. 729.
Van der Wielen, P. 736.
Van Wagener, E. M. 737.

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. Nr. 12. 16. September.

Apparate.

F. Allihn, *Universaldreifuſs mit verstellbaren Zungen.* Der Dreifuſs hat die Form des in den Laboratorien gebräuchlichen Dreifuſses mit flachem Ring. Auf der unteren Fläche des Ringes befinden sich drei Ösen, durch welche Zungen hindurchgesteckt sind. An jeder Öse ist eine Schraube angebracht, durch welche die Zunge in der gewünschten Stellung festgehalten wird. Je nach der Gröſse des Tiegels werden die Zungen mehr oder weniger nach auſsen zurückgeschoben. Die Zungen bieten auſserdem eine feste und sichere Auflage für das Drahtnetz beim Erhitzen von Kolben, Bechergläsern u. dgl., so daſs es sich nicht durchbiegen kann. Der Dreifuſs kann auch als Filtergestell benutzt werden. Zu beziehen durch WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin C. (Chem.-Ztg. **27**. 664. 1/7.) WOY.

E. Thon, *Neuer Scheidetrichter.* Der neue Scheidetrichter (Fig. 17) führt den Hahn, der am oberen Tubus und im Ansatzrohr gleichzeitig eingeschliffen ist, von oben her ein. Das Hahnküken ist hohl und gestattet durch sein Inneres das Eingieſsen der Fll. in den Trichter. Nach Verschluſs des Hahnes mit einem eingeschliffenen Glasstopfen ist der App. gebrauchsfertig. Das Ablassen der Fl. wird, nachdem der Glasstopfen abgenommen ist, reguliert durch Drehung des Hahns mit Hilfe des Ringes am oberen Ende bis zur Konsistenz einer Einbuchtung im unteren Schliff, der eine Ausbuchtung in der Trichterwandung gegenübersteht. Ein Luftloch im oberen Teile des Hahnes ermöglicht das gleichmäſsige Abflieſsen der Fl. Zu beziehen durch MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W. (Chem.-Ztg. **27**. 796. 12/8.) WOY.

Fig. 17.

W. O. Atwater u. **J. F. Snell**, *Ein Bombenkalorimeter und dessen Anwendung.* Das Bombenkalorimeter, dessen nähere Einrichtung sich ohne die zahlreichen dem Original beigegebenen Figuren nicht in Kürze beschreiben läſst, bildet eine Modifikation der BERTHELOT-MAHLERschen Bombe u. ist besonders für die Best. der Verbrennungswärme von Nahrungsmitteln, Futterarten und von Stoffwechsel- und Abscheidungsprodd. des tierischen Körpers bestimmt. Die Art und Weise, wie die Best. bei festen Körpern, Öl, Urin, Milch etc. ausgeführt wird, und das Berechnungsverf. wird ausführlich besprochen. Ein Vergleich der gefundenen Werte mit denen, die das Respirationskalorimeter von ATWERTER-ROSA liefert, zeigt die groſse Genauigkeit des Verfahrens. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 659—716. Juli. [1/5.] New-York.) MITTASCH.

A. Parmentier, *Autoklav für mannigfache Zwecke.* Vf. beschreibt einen von

LÉCHAPPÉ konstruierten Autoklaven, den jener wegen seiner vielfachen Anwendbarkeit mit dem Namen „nützlicher Proteus“ (Utile Protée) bezeichnet, u. erörtert an Beispielen die Anwendung des App. zur Sterilisation mittels trocknen Dampfes, mittels Dampfes unter Druck, zur Desinfektion mit flüchtigen Desinfektionsmitteln in und ohne Verb. mit Wasserdämpfen unter Druck und ohne solchen. Der Autoklav läfst sich ferner zum Verstäuben von Antisepticis, zur Dest., zur Auslaugung in der Wärme und Kälte, zur Bereitung von sterilem W., zur Konzentration von Fll. im Vakuum, Pasteurisieren von Wein und dergleichen mehr verwenden. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 159—62. 15/8.) PROSKAUER.

J. Schröder, *Vorlesungsapparate für physikalische Chemie.* 1. Thermoskop zur Demonstration der Lösungswärme (Fig. 18). Der App. stellt eine Vereinfachung desjenigen von LÖSER vor. Er besteht aus einem Manometer *A*, das auf einer Milchglasskala befestigt ist u. durch einen dickwandigen Kapillarschlauch mit dem zweiten Teil des App. *B* verbunden ist. Dieser besteht aus zwei Gläsern, von denen das innere luftdicht in das äufsere eingeschmolzen ist. In diesem Teil (*B*) des App. wird die Rk. ausgeführt; das äufsere Gefäfs dient hierbei gleichsam als Reservoir eines Luftthermometers. Soll man z. B. die Temperaturerniedrigung, welche beim Lösen eines Salzes statthat, demonstrieren, so gibt man in das innere Glas (*B*) W. und die nötige Menge Salz und rührt um. Hierbei kühlt sich die Luft im äufseren Gefäfs ab, und die durch den Dreiwegstutzen (*C*, *D*) vorher auf 0 eingestellte Fl. im Manometer sinkt. In gleicher Weise läfst sich auch die Erniedrigung des Gefrierpunkts und anderes mehr zeigen.

2. App. zum Demonstrieren der anomalen Ausdehnung eines dissociierenden Gases, z. B. N_2O_4 (Fig. 19). Der App. ist ein Differentialluftthermometer

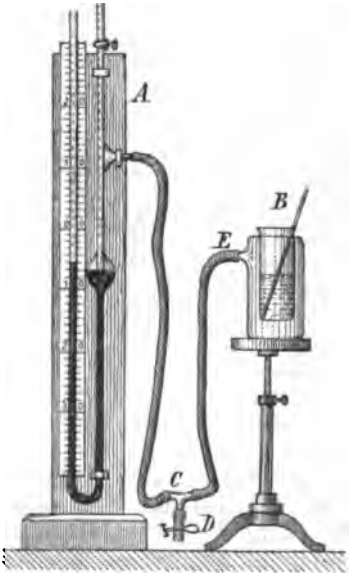


Fig. 18.

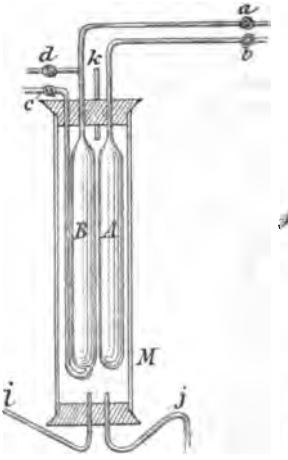


Fig. 19.

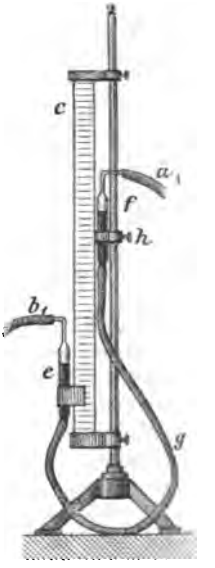


Fig. 20.

mit konstantem Volumen, bei welchem das eine Reservoir (*B*) mit N_2O_4, das andere (*A*) mit Luft gefüllt ist. Beide haben gleichen Inhalt u. sind durch die Kapillar-

röhren *a*, *b* mit dem Differentialthermometer (Fig. 20.), dem zweiten Teil des App., verbunden. Das Gefäfs *B*, für N_2O_4 bestimmt, hat aufserdem unten einen seitlich gebogenen Rohrstutzen *c* u. oben einen Stutzen *d*; beide dienen zum Füllen des Reservoirs. Das Differentialthermometer besteht aus zwei durch einen Schlauch verbundenen, zum Teil mit Quecksilber gefüllten, kurzen Glasröhren; von diesen ist b_1 fest, a_1 beweglich. Vor dem Vers. befindet sich das Hg in beiden Schenkeln des Manometers auf gleicher Höhe. Man füllt die untere Röhre des Reservoirs *B* mit Hg, schliefst die Kräne *c*, *d* und öffnet *a* und *b*, führt Dampf in die breite *A* und *B* umhüllende Röhre durch *i* u. beobachtet das Manometer. Das Quecksilber steigt in dem Schenkel, der mit dem Luftgefäfs (*A*) verbunden ist. Man kann durch allmähliches Heben dieses Schenkels das Niveau des Quecksilbers auf derselben Stelle (d. h. bei gleichem Volumen) erhalten. Zuletzt liest man die Differenz der beiden Schenkel ab. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 292—97. 10/5. St. Petersburg. Lab. d. Berginstituts.) LUTZ.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Traube, *Zur Theorie des kritischen Zustandes.* (Vgl. Ann. d. Physik **8**. 267; C. **1902**. II. 90.) Die Veröffentlichung enthält eine kurze Zusammenfassung der bekannten Theorie des Vfs., mit besonderer Rücksicht auf zu ähnlichen Resultaten führende neuere Arbeiten anderer Forscher. Die Grundlage der Theorie bildet der Satz, dafs bei gewöhnlicher Verdampfung nicht nur das Kovolumen, sondern auch das Eigenvolumen der Moleküle vergröfsert wird. Neuerdings hat TEICHNER Glaskügelchen von verschiedener D. hergestellt und in einem Rohr mit CCl_4 eingeschlossen, das bis 10° über die kritische Temperatur erhitzt wurde. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck wurden D.-Unterschiede von mindens 50% festgestellt, und zwar die gröfsten in der Nähe des verschwundenen Meniskus. Es können also noch bei und oberhalb der kritischen Temperatur Fluidonen neben Gasonen bestehen. Das verschiedene Verhalten, das Gase u. Dämpfe nach RAMSAY und STEELE (s. S. 411) bei kleinsten Drucken zeigen, wird auch durch die Theorie des Vfs. erklärt. Bei (oberhalb der absoluten Vergasungstemperatur befindlichen) Gasen bewirkt Druckerhöhung nur eine Verminderung des Kovolumens, während bei (unterhalb dieser Temperatur befindlichen) Dämpfen auch eine Verminderung des Eigenvolumens eintritt. (Physik. Ztschr. **4**. 569—72. [16/7.] Sep. v. Vf. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) MITTASCH.

D. Mc Intosh, *Potentialdifferenzen mit gesättigten Lösungen.* Die Ketten wurden so gebildet, dafs auf der einen Seite gesättigte Lsg. bestimmter Salze in W., bezw. reinem Äthyl- oder Methylalkohol, auf der anderen gesättigte Lsgg. derselben Salze in bestimmten A.-W.-Gemischen verwendet wurden. Die benutzten Salze waren: HgCl + KCl (mit Hg-Elektroden), $AgNO_3$ (Ag-Elektroden), $CdCl_2$ (Hg-Elektroden), $PbCl_2$ (Pb-Elektroden). In jedem Falle liefs sich eine merkliche EMK. von mehreren Millivolt bis Centivolt beobachten, wobei immer die wss. Lsg. die anodische war. Die EMK. ist darauf zurückzuführen, dafs die kombinierten Lsgg. nicht miteinander im Gleichgewicht stehen; doch liegt bisher keine Möglichkeit vor, Gröfse oder Zeichen der EMK. theoretisch vorauszusagen. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 348—55. Mai. [Februar.] Montreal. Mc GILL Univ.) MITTASCH.

Rudolf Russ, *Über Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen.* Es wurde an verschiedenem Elektrodenmaterial geprüft, welche Spannung der Kathode erteilt werden mufs, damit durch eine mit

einem Oxydationsmittel versetzte Lsg. ein Strom von bestimmter Stärke hindurchgeht, und auch der Einfluſs der Konzentration des Oxydationsmittels auf die Kathodenspannung bei konstantem Strom wurde gemessen. Die Ströme blieben immer unterhalb der Dichte, bei der Wasserstoffentw. eintrat. In alkal. Lsg. von Nitrobenzol steigt an Goldkathoden die Spannung um rund 15 Millivolt, wenn der Strom auf das Doppelte steigt. Man kann die Abhängigkeit der Spannung E von dem Strom J durch eine Gleichung der Form $E = 0{,}0489 \log J \cdot 10^{-4} + 0{,}062$ bei einer Nitrobenzolkonzentration von $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Äquiv. ausdrücken. Ähnlich ist der Verlauf in Lsgg. anderer Oxydationsmittel (Nitrobenzol in saurer Lsg., Hypochlorit, Chinhydron, p-Nitrophenol) und an anderen Kathoden. Nur sind die Konstanten verschieden. Sie geben bei konstanter Konzentration eines bestimmten Oxydationsmittels ein Maſs für die Depolarisierbarkeit einer Elektrode, resp. für die Reduktionsgeschwindigkeit bei gegebener Spannung. Diese ist an Gold am gröſsten, an Platin wenig kleiner, noch kleiner an Silber, am kleinsten an Eisen und Nickel. Letztere Metalle wirken sehr verschieden, je nach der Vorbehandlung. Wenn man längere Zeit sehr starke Ströme hindurchschickt, so daſs lebhafte Wasserstoffentw. bei hoher Spannung eintritt, fällt bei konstantem Strom allmählich die Spannung, und die Wasserstoffentw. hört auf. Die Elektroden depolarisieren also nach vorheriger Beladung mit Wasserstoff besser als ohne sie. Eine auch nur sehr kurze Unterbrechung des Stromes genügt aber, um bei erneutem Stromdurchgang wieder die einem bestimmten Strom entsprechende Spannung zu erhöhen u. neue Gasentw. herbeizuführen. Gold vermindert bei der umkehrbaren Reduktion oder Oxydation des Chinhydrons und in anderen Fällen die Polarisierbarkeit der Elektrode weit stärker als Platin, d. h. es vollzieht sich am Gold der Reduktionsprozeſs weit schneller als an anderen Metallen. Es ist dies als eine katalytische Wirkung aufzufassen. Bei steigender Konzentration und konstanter Spannung steigt der Strom in alkal. Nitrobenzollsg. mit der Konzentration, aber schwächer als diese. (Z. physik. Ch. **44**. 641—720. 18/8. Karlsruhe. HABER.) BODLÄNDER.

S. L. Bigelow, *Einfluſs gelöster Gase auf die Leitfähigkeit.* Die Arbeit bildet die Fortsetzung früherer Unterss. des Vfs. (s. The Journ. of Physical Chem. **6**. 603; C. **1903**. I. 309), wonach der Reststrom eng verknüpft ist mit dem Betrag der in der Fl. gel. Gase. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie früher, nur wurde die Stromstärke bereits kurze Zeit nach Stromschluſs gemessen; die Elektroden wurden durch kurzes Glühen depolarisiert. Eine groſse Zahl Verss. wurde über den Einfluſs gel. Luft, O, H, N u. CO_2 angestellt; als Elektrolyt wurde verwendet n. und n.-$^1/_{100}$ H_2SO_4, sowie Leitfähigkeitsw. Nur wenn die Fl. O oder H enthält, tritt schon bei niedrigen Potentialdifferenzen ein merklicher Strom auf, bei N u. CO_2 ist die Stromstärke minimal. Zwischen der Menge gel. Gases und der Leitfähigkeit besteht keine direkte Proportionalität, woraus zu schlieſsen ist, daſs nur ein Teil der gel. Gase den Strom leitet. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Stromstärke ab, wahrscheinlich infolge Verminderung der Löslichkeit. Die Gesamtheit der Beobachtungen läſst sich nicht dadurch erklären, daſs H u. O lediglich depolarisierend wirken, sondern es müssen tatsächlich die gel. Gase direkt an der Stromleitung teilnehmen. Dies steht nicht im Widerspruch zur Dissociationstheorie, sondern bildet mehr eine Ergänzung derselben. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 327—47. Mai. [März.] Univ. of Michigan.) MITTASCH.

W. B. Hardy und **Miss E. G. Willcock**, *Oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid, gezeigt an dem Beispiel des Jodoforms.* In verschiedenen Lösungsmitteln: CCl_4, Chlf., Bzl., CS_2, Pyridin, A. findet unter Einw. des Lichtes und bei Ggw. von gel. O eine *Oxydation des Jodoforms* statt, die sich in Purpurfärbung

und Auftreten der Stärkerk. zeigt. Sehr geringe Mengen O vertiefen den Farbton der Lsg. etwas, aber ohne J frei zu machen; in der Hitze und unter Einw. gewisser katalytischer Agenzien findet die Umwandlung auch im Dunkeln statt. Salze mit einwertigen Anionen beschleunigen die Rk., solche mit zweiwertigen verzögern sie. Hat die Rk. im Licht begonnen, so schreitet sie auch nach Verdunklung noch einige Zeit fort. Die stetig zunehmende Verfärbung gestattet, den Fortschritt der Rk. bequem zu verfolgen u. genaue Messungen mit verschiedenen Strahlenquellen auszuführen. — 5 g reines $RaBr_2$ von Buchler & Co. bewirkten eine rasche Purpurfärbung, und zwar geht die wirksame Strahlung durch Glimmer, Pappe, Ruſs, Al ohne merkliche Absorption hindurch. Die Einw. ist hauptsächlich auf die β-Strahlen zurückzuführen; daneben sind aber auch die stark durchdringenden γ-Strahlen chemisch aktiv, ebenso die mit diesen wohl identischen Röntgenstrahlen. — Die Stärke der Einw. ist bei Sonnenlicht am gröſsten; die physiologische Wirkung der Ra-Strahlen wird also weniger durch besondere Intensität als durch ihre Durchdringungsfähigkeit bedingt. Während β- u. γ-Strahlen chemische Vorgänge beeinflussen, wirken die α-Strahlen auf physikalische Vorgänge, wie die Koagulation elektrischnegativer, kolloidaler Teilchen und die Auflösung elektrischpositiver unter dem Einfluſs dieser Strahlenart zeigt. (Proc. Royal Soc. London **72**. 200—4. 15/8. [21/7.] Cambridge.) Mittasch.

R. J. Strutt, *Stark durchdringende Radiumstrahlen.* Mit einem Ra-Präparat von der Stärke 1000 ($U = 1$), dessen α- u. β-Strahlen durch eine 1 cm dicke Bleischicht abgehalten wurden, untersuchte Vf. die entladende Wirkung, welche die stark durchdringenden γ-Strahlen auf ein Elektroskop bei Anwendung verschiedener gasförmiger Medien ausübt. Die beobachtete relative Ionisation der verschiedenen Gase zeigt dieselbe Reihenfolge wie bei der α- u. β-Strahlung; innerhalb der Versuchsfehler geben sogar γ- und β-Strahlen dieselben Werte, die (mit Ausnahme von H) nahe proportional der D. der Gase sind. Röntgenstrahlen dagegen zeigen ein stark abweichendes Verhalten, was der allgemein angenommenen Identität von γ- und Röntgenstrahlen widerspricht und darauf hinzuweisen scheint, daſs die γ-Strahlen, obwohl in vieler Hinsicht der Röntgenstrahlung ähnlich, ebenso wie die α- und β-Strahlen materieller Natur sind, aber aus ungeladenen Teilchen bestehen. (Proc. Royal Soc. London **72**. 208—10. 15/8. [5/8.] Cambridge.) Mittasch.

Ch. Ed. Guillaume, *Anwendung der Nickelstahle.* Forts. v. S. 234, betreffend die Herst. von Uhrpendeln. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **16**. 172—90. 15/8.) Mittasch.

H. E. Schmitz, *Bestimmung der spezifischen Wärme, besonders bei niederen Temperaturen.* Die Verss. wurden einerseits bei Temperaturen der fl. Luft, andererseits zwischen 20 u. 100° teils nach der Mischungsmethode, teils (im ersteren Falle) in der Weise ausgeführt, daſs in fl. Luft abgekühltes Metall in W. von 0° eingetaucht und der gebildete Eismantel gewogen wurde. Der Vf. macht über diese Methoden nähere Angaben und teilt die Werte mit, die für folgende Metalle gefunden wurden: Cu, Tl, Pb, Al, Fe, Ni, Co, Zn, Ag, Sn. Die berechneten *Atomwärmen* sind folgende:

Atomwärme von:	Al	Ni	Co	Cu	Zn	Ag	Sn	Tl	Pb
Mittl. Temp. −85°	4,66	4,93	4,96	5,08	5,47	5,53	5,91	6,12	6,06
„ „ +60°	5,91	6,42	6,37	5,95	6,09	6,03	6,57	6,65	6,31

Metalle mit niedrigem Atomgewicht zeigen also bei niederer Temperatur eine beträchtliche Abnahme der Atomwärme. (Proc. Royal Soc. London **72**. 177—93. 15/8. [2/2.] Owens College.) Mittasch.

A. Desmoulière, *Über das in verschiedenen Milchsorten enthaltene Salolferment.* Vf. hebt die Übereinstimmung der Resultate von MIELE u. WILLEM (S. 543) mit den seinigen (J. Pharm. Chim. [6] **17**. 232; C. **1903**. I. 887) hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 337. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

Otto Mayer, *Demonstration der katalytischen Wirkung der Eisensalze.* Man löst 0,14 g MOHRschen Salzes in 2 l W., verd. hiervon 10 ccm = 0,0001 g Fe zu 1 l und verwendet hiervon 10 ccm = 0,001 mg Fe in einen Cylinder zum Vers. Ein zweiter Cylinder wird mit 10 ccm reinem W., ein dritter Cylinder mit 5 ccm obiger Eisenlsg. und 5 ccm 0,2%iger KCN-Lsg. beschickt. Man gibt in jeden Cylinder 40 ccm KJ-Stärkelsg. (0,5 g Weizenstärke, 1 g KJ + 1000 g W.), rührt um und setzt möglichst gleichzeitig je 30 ccm H_2SO_4 von 0,1% hinzu. Die alsbald auftretenden Erscheinungen demonstrieren in unzweideutiger Weise die staunenswerte katalytische Kraft der Eisensalze: Der 1. Cylinder ist bereits mit blauer Fl. erfüllt, während im 2. Cylinder die Rk. in noch kaum sichtbarer Weise eintritt; die im 3. Gefäfse befindliche, mit Cyankalium versetzte Fl. bleibt farblos. Bei Benutzung genannter Lsgg. gestattet diese Rk. noch den Nachweis von 0,0000001 g Fe. Es hat sich ferner erwiesen, dafs 0,0001 g Cyankalium bei Abwesenheit von Eisensalzen die Jodausscheidung 5—10 Minuten verzögert. 0,001 g Cyankalium vermag mehrere Stunden die Rk. zu hemmen. Gröfsere Mengen lassen die Rk. gar nicht zu stande kommen, indem sie Jod binden. Ebenso wirken $Na_2S_2O_3$ u. As_2O_3. (Chem.-Ztg. **27**. 662—63. 1/7.) WOY.

Anorganische Chemie.

Gerhard Preuner, *Die Isotherme der Schwefeldissociation bei 448°.* Von BILTZ und dem Vf. (Z. physik. Ch. **39**. 322; C. **1902**. I. 169) war die Dampfdichte des Schwefels bei seinem Kp. und bei Drucken von 14—540 mm nach der Methode von DUMAS festgestellt worden. Da die Dampfdichte, bezogen auf die Luft von gleichem Druck, sich bei Änderung des Drucks ändert, müssen mehrere Arten von Molekülen in dem Dampf vorhanden sein. Enthielte der Dampf nur Moleküle S_8 neben Molekülen S_2, so müfste sich aus den Verss. nach dem Massenwirkungsgesetz eine Konstante dieser Dissociation berechnen lassen. Der berechnete Ausdruck ist aber keineswegs konstant. Gleiches gilt für Ausdrücke, die unter anderen Annahmen, z. B. für die Dissociationen $S_8 \rightleftarrows 3S_2$ oder $S_8 \rightleftarrows 2S_4$ etc., berechnet wurden. Einen konstanten Ausdruck ergibt nur die Annahme, dafs in dem Gase nebeneinander die Moleküle S_8, S_6, S_4 u. S_2 vorhanden sind. Für die drei Dissociationen, durch die diese Moleküle entstehen, wurden die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes berechnet. (Z. physik. Ch. **44**. 733—53. 18/8.) BODLÄNDER.

Ernestine und **Peter Fireman**, *Die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Polychloride.* I. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen NH_4Cl und PCl_5 in geschlossenen Röhren hat STOKES (Amer. Chem. J. **19**. 782; C. **98**. I. 13) die polymeren Phosphorchloronitride $(PNCl_2)_3$, $(PNCl_2)_4$, $(PNCl_2)_5$, $(PNCl_2)_6$, $(PNCl_2)_7$ und $(PNCl_2)_X$ erhalten. Um zu ermitteln, ob diese Rk. einer gröfseren Verallgemeinerung fähig sei, sind Unterss. über die Einw. von NH_4Cl auf andere anorganische Polychloride und über die Einw. von Phosphoniumjodid (dem einzigen leichter zugänglichen Phosphoniumhalogenid) auf Polychloride ausgeführt worden. Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate der nach der letzteren Richtung sich erstreckenden Unterss.

Die Einw. von PH_4J auf die Polychloride ist durchaus verschieden von der

Einw. von NH_4Cl auf dieselben. Den Chloronitriden analoge Verbb., die an Stelle von N P enthalten, konnten nicht erhalten werden.

I. Einw. von Phosphoniumjodid auf Antimonpentachlorid. Werden 6,8 g $SbCl_5$ und 3,6 g PH_4J im geschlossenen Rohr 10 Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt und nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres nochmals 5 Stunden lang auf dieselbe Temperatur erhitzt, so findet keine weitere Gewichtsabnahme (durch gebildete Gase) mehr statt. Die Einw. verläuft nach der Gleichung:

$$3SbCl_5 + 3PH_4J = SbJ_3 + 2SbCl_3 + 9HCl + PH_3 + P_2$$

und ist demnach in der Hauptsache ein Reduktionsprozefs. In offenen Gefäfsen und bei gewöhnlicher Temperatur wirken $SbCl_5$ und PH_4J mit explosiver Heftigkeit auf einander ein, wobei mit anderen Gasen Jod entweicht. Beim Erhitzen in geschlossenen Röhren mufs deshalb die eine der beiden Substanzen in einem engeren Rohr eingeschlossen zur anderen gebracht werden, so dafs vor dem Zuschmelzen keine Berührung derselben stattfinden kann. Dem Reaktionsgemisch wurden durch Extraktion mit h. Bzl. $SbCl_3$ (F. 224°) und SbJ_3 (F. 167°) entzogen. Beim Einengen der Bzl.-Lsg. scheidet sich zunächst SbJ_3 aus, das in zwei Modifikationen (gelbe und rote Kristalle) erhalten wurde. $SbCl_3$ scheidet sich nach dem Einengen der Fl. auf ein geringes Volumen aus und wurde durch Dest. gereinigt. $SbCl_3$ hat in frischem Zustande den sehr konstanten Kp. 224°, siedet aber nach einigen Wochen ebenso konstant bei 216°.

II. Einw. von PH_4J auf PCl_5. PH_4J und PCl_5 scheinen bei gewöhnlicher Temperatur nur an den Berührungspunkten auf einander einzuwirken. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen tritt eine der Gleichung:

$$3PCl_5 + 3PH_4J = PJ_3 + PCl_3 + 12HCl + P_4$$

entsprechende Rk. ein. Die Einw. war beendet, nachdem die Röhren $2^1/_2$ Stunden auf 90—100°, 3 Stunden auf 100—110° und 5 Stunden auf 120—125° erhitzt worden waren. PCl_3 konnte aus dem Reaktionsgemisch nur in der Weise isoliert werden, dafs das Rohr ungefähr in der Mitte nahezu rechtwinklig gebogen und durch Erhitzen des einen das Reaktionsgemisch enthaltenden Endes auf dem Wasserbade PCl_3 in das andere wieder zugeschmolzene und gekühlte Ende des Rohres destilliert wurde. PJ_3 wurde dem Gemisch durch Extraktion mittels CS_2 entzogen. In einem Falle, in dem bis auf 135° erhitzt worden war, wurde die B. von P_2J_4 (F. 110°) beobachtet.

III. Einw. von PH_4J auf $SnCl_4$. Eine deutliche Rk. zwischen PH_4J und $SnCl_4$ beginnt erst bei ca. 100°. Auch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr verläuft die Einw. bedeutend träger als beim $SbCl_5$ und PCl_5. Erst nach häufiger wiederholtem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 90—160° (bei jedesmaligem Erhitzen steigend) schien die Einw. vollendet. Aus dem Reaktionsgemisch wurde in beträchtlicher Menge Stannijodid, Stannochlorür und roter P isoliert. Das entw. Gas bestand hauptsächlich aus HCl und enthielt besonders gegen Ende der Einw. PH_3. Der Reaktionsverlauf schien demnach der Gleichung:

$$4SnCl_4 + 4PH_4J = SnJ_4 + 3SnCl_2 + 10HCl + 2PH_3 + P_2$$

zu entsprechen. Nach dieser Gleichung würde eine weniger weitgehende Reduktion eintreten, als bei der Einw. PH_4J auf $SbCl_5$ und PCl_5. Bei nochmaligem Erhitzen, und zwar auf 250—260° trat nochmals Gewichtsverlust durch Gasentw. ein. Im Reaktionsgemisch konnte nun kein Tetrajodid mehr nachgewiesen werden, dasselbe enthielt dagegen $SnCl_2$ neben SnJ_2 und rotem P, so dafs die Einw. nach der Gleichung:

$$6SnCl_4 + 6PH_4J = 3SnCl_2 + 3SnJ_2 + 18HCl + 2PH_3 + 4P$$

verläuft. Dieser Gleichung entspricht auch der durch die Gasentwicklung be-

dingte Gewichtsverlust. (Amer. Chem. J. **30**. 116—33. August. Washington. Columbian Univ.) ALEXANDER.

D. Strömholm, *Über Molekularverbindungen von Jod.* Sättigt man Ä. mit reinem Jod und bei gleicher Temperatur mit dem Jodadditionsprod. $(CH_3)_4NJ_9$, so geht in beiden Fällen im wesentlichen nur Jod in die Lsg. über, aber in verschiedenen Mengen, da über dem Additionsprod. die Lösungsspannung des Jods kleiner ist. Setzt man nun dem Ä. W. zu, so dürfte dadurch das Verhältnis der Löslichkeiten des Jods aus beiden Bodenkörpern nicht geändert werden, wenn es sich nur um eine physikalische Änderung des Lösungsmittels handelt. Diese müfste für beide Fälle gleich sein. Wenn aber das Jod mit dem W. eine Molekularverb. in der Lsg. bildet, so wird die Menge dieser in beiden Fällen eine verschiedene sein, da diese gel. Molekularverb. bei gleich viel W. doch verschieden stark dissociiert ist, weil verschiedene Mengen freien Jods in der Lsg., die mit verschiedenen Bodenkörpern versetzt ist, vorhanden sind. Bei Ggw. einer gel. Molekularverb. mufs also das Verhältnis der Löslichkeiten verschieden sein von dem, welches bei Abwesenheit von W. erhalten wurde. Diese Methode, die der vom Vf. bei Quecksilberchlorid angewandten ähnlich ist (S. 236), wurde auch auf andere Lösungsmittel für das Jod und auf andere Zusätze zu diesen angewandt. Es ergab sich, dafs Zusätze von W., A. und Ä. zu Ä. oder Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel bewirken, dafs das Verhältnis Konzentration : Konzentration im reinen Lösungsmittel für die beiden Bodenkörper sich verschiebt, woraus qualitativ folgt, dafs Jod mit W., Ä. und A. gel. Molekularverbb. bildet. Dagegen wird das Verhältnis nicht verschoben auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff, Chlf., Bzl., Jodmethyl u. Schwefel zu Lsgg. in Ä. oder Schwefelkohlenstoff. Mit diesen Zusätzen bildet Jod also keine gel. Molekularverbb. Von Interesse ist, dafs W., Ä. und A. Jod mit brauner, CS_2, Chlf., Bzl. und Jodmethyl dagegen mit violetter Farbe lösen. Es hängt also die verschiedene Färbung der Lsgg. davon ab, ob in ihnen das Jod im freien Zustande oder als Molekularverb. mit dem Lösungsmittel vorhanden ist, was schon BECKMANN vermutet hatte. (Z. physik. Ch. **44**. 721—32. 18/8. Upsala. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

William Ramsay und **Frederick Soddy**, *Versuche über Radioaktivität und Erzeugung von Helium aus Radium.* Die seltenen Gase He, Ne, Ar, Kr und X haben keine besondere Radioaktivität, sondern auch bei ihnen ist die „freiwillige Ionisation" äufseren Einflüssen zuzuschreiben. — Die Ra-Emanation wird durch elektrische Entladung in O über Alkali, durch Einw. einer erhitzten Magnesia-Kalk-Mischung und durch brennenden P nicht zerstört. Die Emanation veranlafst in ähnlicher Weise wie Ra-Salze selbst chemische Vorgänge, z. B. die Oxydation von Hg bei Ggw. von Luft und Wasserdampf. — Die durch eine wss. Lsg. von $RaBr_2$ entwickelten Gase enthalten neben H und O auch He, wie sich aus dem Auftreten der He-Linien nach Beseitigung von O, H und CO_2 ergibt. 50 mg $RaBr_2$ entwickeln etwa 0,5 ccm H und O pro Tag, und zwar in ungefähr gleichen Mengen; ein geringer Überschufs von H ist dadurch zu erklären, dafs der O mit dem Fett des Hahnes unter der Einw. der Emanation CO_2 bildete. — Aus der Tatsache, dafs H-freie Ra-Emanation bei tagelangem Stehen immer deutlicher das He-Spektrum zeigt, wird gefolgert, dafs dieses Gas durch die Emanation beständig neu gebildet wird. (Proc. Royal Soc. London **72**. 204—7. 15/8. [28/7.].) MITTASCH.

Friedrich Warschauer, *Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate.* Trotz zahlreicher Unterss. von GRAHAM, MADDRELL, FLEITMANN, HENNEBERG, ROSE, GLATZEL, WIESLER, LÜDERT, v. KNORRE, GREGORY und TAMMANN sind die Ansichten über die Konstitution der verschiedenen Modifikationen der Metaphosphor-

säure widersprechend und nicht genügend geklärt. — Experimenteller Teil. Bei der Darst. von Salzen der Metaphosphorsäure bei ca. 400° fand der Vf. als vorteilhaft, für die Gewinnung der Cu-Verb. einen Überschuſs von 5% der berechneten Menge Phosphorsäure anzuwenden. Man erhält besonders mit kristallisierter S. ein undeutlich kristallisiertes Salz, das durch Auswaschen mit viel W. gereinigt werden kann. Nach den Analysen hat es die Formel $(CuP_2O_6)_n$. Durch H_2S wird es nur schwierig zers. Aus der mit NaOH neutralisierten, von H_2S durch CO_2 befreiten Lsg. entstand das Salz $(Na_2P_2O_6)_n \cdot 2nH_2O$. Das Bariumsalz wird am reinsten mit $BaCO_3$ und Phosphorsäure und Erhitzen der wss. Lsg. zuletzt auf dem Sandbade mikrokristallinisch erhalten. In tetraederförmigen Kristallen ließ sich aus Aluminiumhydroxyd und Phosphorsäure das entsprechende Salz gewinnen, doch konnte hieraus nicht das zugehörige Alkalimetaphosphat abgeschieden werden. Fleitmann und Glatzel versuchten ohne Erfolg, das Bleisalz darzustellen. Indes gelingt das, wenn die Erhitzung auf dem Sandbade nicht über 400° geschieht. Es läßt sich leicht zerkleinern, auswaschen u. ist in W. etwas löslicher als die vorher besprochenen. Aus dem unl. Cu-Salz erhielt der Vf. durch Behandlung mit Schwefelalkalien einige Alkalisalze, deren elektrische Leitfähigkeit und Überführungszahlen er ermittelte. Man verfährt zweckmäßig so, daß man das feingepulverte Cu-Salz in kleinen Portionen der Schwefelnatriumlsg. zusetzt. Nach Leitfähigkeitsmessungen unter Benutzung der Ostwald-Waldenschen Valenzregel ist die S. im Natriumsalz vierbasisch und als vierwertige Tetrametaphosphorsäure anzusehen, so daß ihm die Formel $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ zukommt. Durch die Ermittlung der Überführungszahlen, 53,9 für Na und 72,3 für PO_3, wird diese Folgerung bestätigt. Das K-Salz enthält nur ein $1H_2O$ als Kristallw., das bei 100° weggeht, auf $K_2P_2O_6$. Nach den Leitfähigkeitsbestst. ist es analog dem Na-Salz als $K_4P_4O_{12} \cdot 2H_2O$ anzusehen. Das Ammoniumsalz enthält nicht, wie Glatzel angibt, $4H_2O$, sondern ist wasserfrei. Die Kristalle sind hell und nach **Müller** tetragonal, eine Kombination von P mit der Basis 0P und dem Deuteroprisma $\infty P\infty$. Randkantenwinkel = 118° 8′, Polkantenwinkel = 104° 20′. Das Achsenverhältnis ist a : c = 1 : 1,1799. Nach der Leitfähigkeit hat es die Formel $(NH_4)_4P_4O_{12}$. Das Li-Salz bildet ein mikrokristallines Pulver, ist in W. sll. u. hat die Formel $Li_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$. Aus den Lsgg. der Alkalisalze in W. entsteht durch Umsetzung mit $AgNO_3$ im Überschuß das wasserfreie Silbersalz $(Ag_2P_2O_6)_n$.

Setzt man das obenbeschriebene Bleisalz mit Alkalisulfiden um, wie bisher das Cu-Salz, so kommt man zu genau den gleichen Verbb., wodurch man wieder auf analoge Zus. des Blei- mit Cu-Salz zu schließen berechtigt ist. Eine andere Form des obenbeschriebenen Bleisalzes erhält man, wenn man über 400° erhitzt und allmählich abkühlt. Dann resultiert eine strahlig-kristalline, asbestartige M. Völlig analog ist das Hg-Salz. Als zur Ermittlung der in den letzten beiden Verbb. enthaltenen S. der Vers. gemacht wurde, wieder durch Umsetzung mit Alkalisulfid das Na-Salz zu isolieren, erhielt Vf. eine glasige M., die sich als identisch mit dem Grahamschen glasigen Salze erwies. Während λ_{32} für tetrametaphosphorsaures Na = 85,6 ist, ist es für dieses hexametaphosphorsaure Na = 39,2. Als Salz einer Tetrametaphosphorsäure kann es auf keinen Fall angesehen werden, mit den Hexametaphosphaten zeigt es indessen die größte Ähnlichkeit. Bei Besprechung der Eiweißrk. auf Metaphosphorsäure weist der Vf. darauf hin, daß essigsaure Alkalien allein schon Fällungen mit diesem Reagens bewirken können. Eine quantitative Best. des Pyrophosphats neben Metaphosphat konnte mit dem Fremyschen Salze nicht erreicht werden. (Z. anorg. Ch. **36**. 137—200. 15/8. [29/3.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. kgl. Techn. Hochsch.) Meusser.

Henri Moissan u. **A. Kouznetzow**, *Über ein Chromwolframdoppelcarbid.* Zur

Darst. des Chromwolframcarbids, $Wo_2C \cdot 3\,Cr_2C_2$, erhitzt man entweder ein Gemisch von 100 g Cr_2O_3, 45 g Wolframsäure und 30 g Kohle 5 Min. lang im elektrischen Ofen durch einen Strom von 400 Amp. und 75 Volt oder schm. ein Gemisch aus 7,5 g Wolfram, 10 g Chrom, 0,2 g Kohle und 150 g Kupfer im elektrischen Ofen zusammen und erhitzt das Cu 1—2 Minuten lang zum Sieden. Das erkaltete und pulverisierte Reaktionsprod. wird im ersteren Fall mit h. Salzsäure behandelt, mit W. gewaschen und mit konz. NH_3 digeriert, im zweiten Fall der Einw. von überschüssiger HNO_3 ausgesetzt. Graue, kristallinische, harte Körner von metallischem Aussehen, D^{22}. 8,41. ritzt Glas, Topas und Rubin, nicht aber Diamant. Chlor reagiert bei 400°, Brom weit langsamer bei 500°, Jod bei der letzteren Temperatur überhaupt nicht. HNO_3, H_2SO_4, HCl, HF, Königsw. u. ein HNO_3-HF-Gemisch sind ohne Wirkung auf das Carbid; schm. $KClO_3$ u. schm. Alkalien greifen es ziemlich energisch an, letztere aber nur dann, wenn sie einen Zusatz von Salpeter erhalten. Wird das Carbid im Rohr mit HCl-Gas auf Dunkelrotglut erhitzt, so wird der HCl zum Teil zers.; das Carbid ist mit weifsem Chromchlorür und braunem Wolframchlorid bedeckt, und das HCl-Gas enthält H u. CH_4. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 292—95. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

Wm. K. Wallbridge, *Über ein Doppelsalz von Kalium- und Bariumnitrat.* Beim Abkühlen einer h. konz. Lsg. von 40 g KNO_3 und 10 g $Ba(NO_3)_2$ scheiden sich zunächst grofse Kristalle von KNO_3 aus und dann auf diesen kleine, weifse, undurchsichtige Kristalle von unveränderlich tetraedrischer Form. Diese Kristalle haben bei wiederholten Darstst. immer die konstante Zus. $K_2Ba(NO_3)_4$. Aus Lsgg., die mehr Barium- als Kaliumnitrat enthalten, oder beim Umkristallisieren des Doppelsalzes scheiden sich Bariumnitratkristalle von oktaedrischem Habitus aus, die von den Kristallen des Doppelsalzes deutlich verschieden sind. Dieses Doppelsalz bietet deshalb besonderes Interesse, weil andere Doppelsalze von Alkalimetallen und Barium nicht bekannt sind, und weil unter den wenigen bisher bekannten Doppelnitraten sich keine kristallisierenden Doppelverbb. von Alkalinitraten mit Nitraten divalenter Metalle (vgl. WELLS und BEARDSLEY, Amer. Chem. J. **26**. 275; C. **1901**. II. 907) finden. Analoge Doppelsalze, in denen K durch das leicht Doppelsalze bildende Cs oder Ba durch Sr ersetzt ist, konnten nicht erhalten werden. (Amer. Chem. J. **30**. 154—56. August. New-Haven. Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Valentino Fortini, *Über ein neues Doppelseleniat des Thalliumsesquioxydalauns.* Wie S, vermag auch Se Doppelsalze der Formel $(SeO_4)_3Tl_2SeO_4X_2 + 8H_2O$ zu bilden (vgl. PICCININI und Vf., Z. anorg. Ch. **31**. 451; C. **1902**. II. 497). Vf. beschreibt das K-Salz, $(SeO_4)_3Tl_2SeO_4K_2 + 8H_2O$, klinoedrische Kristalle, sll. in verd. SS. von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie das entsprechende Sulfat. Zu seiner Darst. bereitete Vf. Selensäure nach dem etwas modifizierten Verf. von METZNER (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 236) und daraus die beiden entsprechenden Seleniate, deren Gemisch im Vakuum über H_2SO_4 kristallisieren gelassen wurde. (L'Orosi **25**. 397—99. Dezember [15/12.] 1902. Florenz. Chem. pharmazeut. Lab. des k. Istituto Superiore.) ROTH.

P. Lebeau, *Über die Zersetzung des Lithiumcarbonats durch Hitze.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 795—97. 5/8. — C. **1903**. II. 93.) DÜSTERBEHN.

Joh. Pinnow, *Über die Verbrennung des Magnesiums.* CHRISTOMANOS hat (S. 329) mitgeteilt, dafs von 2,5 mm breitem Magnesiumband nur 16,86%, von 6 mm breitem 29,86% zu MgO verbrannt seien, während sich der Rest als Dampf verflüchtige, und daraus den Schlufs gezogen, dafs für die Erzeugung von Magnesium-

licht breite Bänder vorteilhafter seien. Demgegenüber weist Vf. darauf hin, daſs auch das vergaste Metall vollständig zu MgO verbrenne. Nur wenn nachgewiesen würde, daſs beim vollständigen Verbrennen von gasförmigem Mg weniger Licht ausgestrahlt würde, als beim Verbrennen der gleichen Menge im festen Zustande, könne die von CHRISTOMANOS geäuſserte Ansicht zutreffen. (Chem.-Ztg. **27**. 810. 19/8.) WOY.

Clara C. Benson, *Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen mit Eisensulfat, Jodkalium und Chromsäure.* Die Arbeit knüpft an die frühere Unters. der Vfin. über die Oxydation von Ferrosalz durch Chromsäure (s. The Journ. of Physical Chem. **7**. 1; C. **1903**. I. 433), sowie die Arbeit von DELURY (s. S. 181) über die Oxydation von KJ durch Chromsäure an. Die Verss. wurden bei 0° angestellt; die Methode war im wesentlichen die früher angewandte. Durch Variation der einzelnen Bedingungen wurde die Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Konzentration jedes beteiligten Stoffes untersucht. Zum Schluſs diskutiert Vfin. ihre Ergebnisse an der Hand der verschiedenen in Frage kommenden Theorien: katalytische Theorie, Theorie des aktiven O (Induktion) und Peroxydtheorie, die sämtlich für die Erklärung der gefundenen Reaktionsordnung versagen, und entwickelt eine besondere Ferrojodiontheorie, wonach die primäre Rk. zwischen den Ionen Cr_2O_7'', $FeJ^{\cdot}$, J' und $4H^{\cdot}$ erfolgt. Daſs im allgemeinen weniger als 2 Jodatome für jedes oxydierte Fe-Atom in Freiheit gesetzt werden, erklärt sich durch die Annahme einer gleichzeitigen direkten Einw. von Chromsäure auf das Ferroion. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 356—88. Mai [April]. Univ. of Toronto.) MITTASCH.

P. Lebeau u. J. Figueras, *Über die Chromsilicide.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 799—801. 5/8. — C. **1903**. II. 94.) DÜSTERBEHN.

P. Lebeau, *Über die industriellen Siliciummangane.* Ein aus der Fabrik von Rochefort-sur-Mayenne stammendes Siliciummangan mit 20% Si lieferte bei der abwechselnden Einw. von verd. HNO_3 u. verd. Natronlauge ein glänzendes Pulver, das u. Mkr. gut ausgebildete Prismen des Mangansilicids, $SiMn_2$, u. unregelmäſsige Körner, ein eutektisches Gemisch der Mangansilicide, $SiMn_2$ u. SiMn, mit etwas Siliciumcarbid und Fe, erkennen lieſs. — Ein nach dem Verf. von GOLDSCHMIDT gewonnenes Mangan mit 5,25% Si löste sich in verd. HNO_3 ohne Rückstand auf. Vf. ist der Ansicht, daſs das Si in diesem Mn dennoch als $SiMn_2$ enthalten ist, daſs es aber, im geschmolzenen Mn ll., beim Erstarren des Metalles mit demselben eine homogene M. bildet, solange der Si-Gehalt 10% nicht überschreitet. Gerade wegen dieser feinen Verteilung wird das $SiMn_2$ dann von der verd. HNO_3 glatt gel. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 797—98. 5/8.) DÜSTERBEHN.

A. Colani, *Über einige binäre Verbindungen des Urans.* Zur Darst. derartiger Verbb. nach dem Verf. von HERRMANN u. UHRLAUB wird das Uranchlorür besser durch das Doppelsalz $UCl_3 \cdot NaCl$ ersetzt. — Durch Erhitzen dieses Doppelsalzes in einem trockenen H_2S-Strom auf 500—1000° erhält man das Sulfid US, dünne, viereckige Tafeln. Der H_2S kann einfacher durch einen mit S-Dämpfen beladenen Strom von trockenem H ersetzt werden. Die gleiche Verbindung erhält man durch Schmelzen des $UCl_3 \cdot NaCl$ mit den Sulfiden des Na, Mg, Al, Sb oder mit SnS im H-Strom. — Auf analoge Weise entsteht das Selenid USe, unmeſsbare Tafeln. Bei niedriger Temperatur dargestelltes USe kann pyrophorisch sein. Durch Einw. eines mit sehr wenig Se beladenen H-Stromes bei 1000° erhielt Vf. einmal das kristallinische Selenid U_4Se_3. — Durch Schmelzen des $UCl_3 \cdot NaCl$ mit Na_2Te bei 1000° in Ggw. von überschüssigem Te im H-Strom entsteht das Tellurid U_4Te_3, schwarze, metallisch glänzende Tafeln. Das Tellurid UTe konnte nicht erhalten werden.

— Das Nitrid U_3N_2 entsteht als metallglänzendes Kristallpulver beim Erhitzen von $UCl_3 \cdot NaCl$ in trockenem NH_3-Gas bei lebhafter Rotglut. — Erhitzen des $UCl_3 \cdot NaCl$ mit Aluminiumphosphid im H-Strom auf 1000° führt zum Phosphid U_3P_2, schwarzes Kristallpulver. — Durch doppelte Umsetzung des $UCl_3 \cdot NaCl$ mit Natriumarsenid in Ggw. eines grofsen Überschusses von As entsteht ein Kristallpulver von der Zus. U_3As_2. — Schmelzen von überschüssigem $UCl_3 \cdot NaCl$ mit einem äquivalenten Gemisch von Sb und Al führte zu einer silberweifsen, unschmelzbaren, Al-freien Legierung von U und Sb. — Diese Verbb. des U mit den dreiwertigen Metalloiden brennen an der Luft schlecht, rufen indessen, wenn sie in die Flamme eines Bunsenbrenners geworfen werden, lebhafte Funkenbildung hervor. Konz. HNO_3 greift sämtliche Verbindungen heftig an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 382 bis 384. [10/8.*].) DÜSTERBEHN.

William Huggins und **Lady Huggins**, *Spektrum der freiwilligen Luminescenz von Radium bei gewöhnlichen Temperaturen.* Die Vff. haben das Spektrum der spontanen Ra-Strahlung photographisch näher untersucht und mit dem Funkenspektrum des Ra verglichen. Bei einer Expositionszeit von 72 Stunden wurden im Blau, Violett und Ultraviolett 8 helle und mindestens 8 schwache Linien, zusammen mit einem schwachen kontinuierlichen Spektrum im Blau beobachtet. Die zwei starken, charakteristischen Linien, die das Funkenspektrum des Ra in dieser Gegend zeigt (3814,5 und 3649,6), traten nicht auf, woraus hervorgeht, dafs das beobachtete Spektrum nicht das des durch elektrische Ladung erregten Ra-Moleküls ist. Einige Linien stimmen mit Linien des He überein, das möglicherweise im $RaBr_2$ enthalten ist. Merkwürdigerweise fallen, wie die dem Original beigegebene Figur deutlich zeigt, bei geringer Verschiebung des Spektrums die sieben stärksten Linien völlig mit Banden des N-Spektrums zusammen. (Proc. Royal Soc. London **72**. 196—99. 15/8. [17/7.].) MITTASCH.

N. A. Puschin, *Über die Legierungen des Quecksilbers.* (Z. anorg. Ch. **36**. 201—54. — C. **1903**. I. 562.) MEUSSER.

Hanriot, *Über das kolloidale Silber.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 814—22. 5/8. — C. **1903**. I. 916; II. 280 u. 548.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Paul Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Umwandlung der Aldehyde und Ketone in Alkohole durch katalytische Hydrierung.* Während reduziertes Cu die AA. in H und Aldehyd, bezw. Keton spaltet (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 738. 921. 983; C. **1903**. I. 955. 1118. 1212), gelingt es mit Hilfe von reduziertem Ni sehr leicht, die Aldehyde u. Ketone in Ggw. von H in die entsprechenden AA. zurückzuverwandeln. Die Rk. beginnt bereits bei mäfsig erhöhter Temperatur, jedoch ist es vorteilhaft, die Reduktion bei einer den Kp. des betreffenden A. etwas übersteigenden Temperatur vorzunehmen. So wurde in glatter Rk. ohne Nebenprod. erhalten: *Methylalkohol* aus Methanal bei 90°, *Äthylalkohol* aus Äthylaldehyd bei 80°, besser noch bei 140°, *Propylalkohol* aus Propanal bei 102—145°, *Isobutylalkohol* aus Methyl-2-propanal bei 135—160°, *Amylalkohol*, Kp. 131,5°, aus Methyl-2-butanal-4 bei 135 bis 165°, *Isopropylalkohol* aus Aceton bei 115—125°, *Butanol-2* aus Methyläthylketon bei 130°, *Pentanol-3* aus Diäthylketon bei 130—140°, *Pentanol-2* aus Methylpropylketon bei 130—150°, *Methyl-2-pentanol-3* aus Methylisopropylketon bei 130—150°, *Hexanol-2* aus Methylbutylketon bei 150°. — Reduziertes Co wirkt weniger energisch, reduziertes Cu reagiert mit den Aldehyden unterhalb 200° nicht, mit den Ketonen

bei niedriger Temperatur unter B. unvollständig hydrierter Prodd. Platinschwamm ist wegen zu geringer Wirksamkeit praktisch nicht verwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 301—3. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

Louis Henry, *Untersuchungen über Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom. XV. Über Methylenhydroxylbromid.* Die bei Einw. von HBr auf Formaldehyd entstehende, seinerzeit (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **26**. 615; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Reff. 336) als *Brommethylalkohol*, $CH_2Br \cdot OH$, angesprochene Verb. CH_2OBr stellt in Wahrheit lediglich ein *Bromhydrat des Methylenoxyds* dar; es wird dies bewiesen erstens durch ihre grofse Zersetzlichkeit u. zweitens durch die Tatsache, dafs sie mit keinem der auf OH-Gruppen einwirkenden Agenzien in Rk. tritt. Man hat in der Verb. die Existenz eines vierwertigen O-Atoms anzunehmen und ihr die Konstitution $CH_2 : OHBr$ zuzuschreiben. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 495—505. 15/8. [6/6.*] Löwen.) HENLE.

Fréd. Swarts, *Über Difluoressigsäure.* Die schon in früheren Abhandlungen (Bull. Acad. roy. Belgique **1901**. 384; **1902**. 731; C. **1901**. II. 804; **1903**. I. 436) kurz erwähnte *Difluoressigsäure*, $CHF_2 \cdot CO_2H$, wird am zweckmäfsigsten in der Weise dargestellt, dafs man Difluoräthylalkohol, $CHF_2 \cdot CH_2OH$, vorsichtig auf eine mäfsig konz. wss. Lsg. von CrO_3 und H_2SO_4 einwirken läfst, das Reaktionsprod. unter vermindertem Druck destilliert und die übergehende Rohsäure mit Na_2CO_3 neutralisiert; das resultierende Na-Salz wird durch Auflösen in A. und Wiederausfällen mit Ä. gereinigt und liefert bei der Dest. mit überschüssiger konz. H_2SO_4 die reine Difluoressigsäure: farblose, an der Luft schwach rauchende Fl., E. —0,35°, Kp_{20}. 67—70°, Kp_{766}. 134,2°, D^{19}. 1,5359, mischbar in jedem Verhältnis mit W. u. mit organischen Lösungsmitteln. Glas wird von der Säure erst bei Rotglut angegriffen; ihr Dampf ist entzündbar und verbrennt mit blauer, nicht leuchtender Flamme zu CO_2 und Flufssäure: $C_2H_2O_2F_2 + O_2 = 2CO_2 + 2HF$; beim Durchleiten des Dampfes durch ein bis zum Beginn des Erweichens erhitztes Glasrohr erfolgt vollständige Zers. unter B. von SiF_4, CO, CO_2 und Kohle. — Die Gefrierpunktskurve für Gemische von Difluoressigsäure mit H_2O besitzt ein absolutes Maximum, zwei sekundäre Maxima und vier Minima, von denen je zwei in unmittelbarer Nähe eines jeden der beiden sekundären Maxima sich befinden. Das absolute Maximum liegt bei —16,8° und entspricht einem Hydrat von der Zus. $C_2H_2O_2F_2 \cdot H_2O$, die sekundären Maxima liegen bei —24,5° und bei —36,05° u. entsprechen Hydraten von der Zus. $2C_2H_2O_2F_2 \cdot H_2O$ u. $C_2H_2O_2F_2 \cdot 3H_2O$. Die Minima liegen bei den Temperaturen —24,7°, —24,6°, —36,3°, —36,4° und entsprechen den Kryohydraten, welche die Verbb. $2C_2H_2O_2F_2 \cdot H_2O$ u. $C_2H_2O_2F_2 \cdot 3H_2O$ mit Difluoressigsäure und mit H_2O bilden.

Die Salze der Difluoressigsäure sind gegen H_2O wesentlich widerstandsfähiger als die der Bromfluoressigsäure und können leicht durch Auflösen der entsprechenden Oxyde oder Carbonate in der verd. S. gewonnen werden. — Na-Salz, $Na \cdot C_2HO_2F_2$, prismatische Kristalle aus W., ll. in W. und h. A., zwl. in k. A., durch Ä. aus alkoh. Lsg. in Blättchen fällbar. — Ca-Salz, $Ca(C_2HO_2F_2)_2$, Prismen, ll. in W., l. in A. — Ba-Salz, ll. in W., wl. in absol. A. — Ag-Salz, $Ag \cdot C_2HO_2F_2$, Nadeln aus W. oder dicke, harte Kristalle aus h. A., ll. in W. und h. A., l. in Ä. u. sd. Bzl. — Pb-Salz, $Pb(C_2HO_2F_2)_2$, zerfliefsliche, kristallinische M., ll. in A., durch Ä. aus der alkoh. Lsg. fällbar. — Merkurisalz, $Hg(C_2HO_2F_2)_2$, in W. ll. Prismen, die durch Kochen in wss. Lsg. in ein basisches Salz verwandelt werden. — Unlösliche Salze wurden nicht erhalten. — Den übrigen disubstituierten Essigsäuren gegenüber ist Difluoressigsäure durch bemerkenswerte Beständigkeit gegen H_2O u. gegen Basen ausgezeichnet. Wss. Lsgg. von Difluoressigsäure können tagelang auf 100°

erhitzt werden, ohne daſs eine B. von HF zu beobachten ist; in der Kälte sind auch Basen ohne Einw. auf die S., in der Hitze findet dagegen allmählich Ersatz der beiden F-Atome durch O statt, und es entsteht Glyoxylsäure, $CHO \cdot CO_2H$; bei 96,5° ausgeführte Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit ergaben, daſs diese Rk. bimolekular ist und in zwei Phasen verläuft:

$$CHF_2 \cdot CO_2 + OH = CHF(OH) \cdot CO_2 + F,$$
$$CHF(OH) \cdot CO_2 + OH = CH(OH)_2 \cdot CO_2 + F.$$

Gegen nascierenden H ist Difluoressigsäure gleichfalls sehr widerstandsfähig. — Bestst. der *K.* bei verschiedenen Konzentrationen lieferten im Gegensatz zu den bei Bromfluoressigsäure (Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique **61**. 35; C. **1903**. I. 12) beobachteten Verhältnissen gut übereinstimmende Werte, nämlich 5,71—5,74; die Konstante ist auffallenderweise kleiner, als die der Bromfluoressigsäure, und der Satz, daſs der acidifizierende Einfluſs des F 1,37-mal gröſser ist als der des Cl, scheint nur für Bromfluoressigsäuren zu gelten.

Durch Erhitzen der Difluoressigsäure mit Br auf 160° bei Ggw. von etwas Fe wurden geringe Mengen eines aus Chlf. in farblosen Blättchen vom F. ca. 40° und Kp. 145—160° kristallisierenden Körpers gewonnen, der wahrscheinlich *Bromdifluoressigsäure*, $CBrF_2 \cdot CO_2H$, darstellt, aber noch nicht näher untersucht werden konnte. — Mit A. und H_2SO_4 liefert Difluoressigsäure *Difluoräthylacetat*, $CHF_2 \cdot CO_2C_2H_5$, farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 99,2°, $D^{17,5}$. 1,1800, unl. in W.; mit NH_3 reagiert dieser Ester unter B. von *Difluoracetamid*, $CHF_2 \cdot CONH_2$, Nadeln aus sd. Chlf., F. 50,2°, ll. in W. und A., wl. in sd. Chlf., fast unl. in k. Chlf. — PCl_5 verwandelt die Difluoressigsäure in *Difluoracetylchlorid*, $CHF_2 \cdot COCl$, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Fl., Kp. +25°. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 597—633. 15/8. [6/6.*] Gent. Univ.) HENLE.

L. Bouveault und **G. Blanc**, *Reduktion der Ester der Säuren mit komplexer Funktion.* Vff. versuchten die *Ester der ungesättigten SS.*, *Oxysäuren*, *β-Ketonsäuren* und *zweibasischen SS.* in der S. 418 u. 551 angegebenen Weise durch Na und absol. A. zu den korrespondierenden AA. zu reduzieren. — Ungesättigte Säuren: Ölsäureäthylester lieferte *Oleïnalkohol*, $C_{18}H_{36}O$, farblose Fl., Kp_{12}. 207°; Phenylurethan, F. 38°. Aus *β*-Hexylkrotonsäureäthylester, $(C_6H_{13})(CH_3)C:CH \cdot COOC_2H_5$, entstand der gesättigte A., *3-Methylnonanol*, $(C_6H_{13})(CH_3)CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, farblose Fl., Kp_{14}. 114—116°, aus Zimtsäureäthylester ebenso der *Phenylpropylalkohol*. — Oxysäuren: Die untersuchten Ester lieſsen sich nicht glatt reduzieren. Phenylglykolsäureäthylester lieferte nur eine Spur Phenylglykol. *β*-Oxy-*β*,*β*-hexylmethylpropionsäureäthylester u. Hydroxygeraniumsäureäthylester werden gespalten und bilden die Reduktionsprodd. der zu Grunde liegenden Ketone und des Essigsäureäthylesters. — *β*-Ketonsäuren: Bei den mono- und disubstituierten Acetessigestern tritt zunächst stets eine Spaltung des Mol. unter Fixierung von einem Mol. Alkohol ein:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(RR') \cdot COOC_2H_5 + C_2H_6O = CH_3 \cdot COOC_2H_5 + CH(RR') \cdot COOC_2H_5;$$

sodann werden beide Ester zu den entsprechenden AA. reduziert. Isobutyl- und Methylpropylacetessigester lieferten so *Isobutyläthylalkohol* und *Methylpropyläthylalkohol*. — Zweibasische Säuren: Die Reduktion führt zu den entsprechenden diprimären Glykolen, doch ist die Abscheidung der einfacheren Glieder wegen ihrer Löslichkeit in W. etc. mit groſsen Schwierigkeiten verbunden. Auch lassen sich diejenigen Säureester, welche sich unter dem Einfluſs des Na, bezw. Na-Äthylats zu kondensieren vermögen, schwer reduzieren. Aus *α*,*α*-Dimethylbernsteinsäureäthylester wurde *2-Dimethylbutandiol-1,4*, zähe, farblose Fl., Kp_{10}. 123°, aus *α*,*α*-Di-

methylglutarsäureester *2-Dimethylpentandiol-1,5*, Kp_{10}. 134°, erhalten. Adipinsäureäthylester lieferte in sehr geringer Menge *Hexandiol-1,6*, Kp_{12}. 151°, F. 35° von HAMONET, *β*-Methyladipinsäureäthylester *3-Methylhexandiol-1,6*, zähe Fl., Kp_{12}. 155°. Kork- u. Sebacinsäuremethylester liefsen sich leicht zu *Oktandiol-1,8*, F. 63°, Kp_{20}. 172°, bezw. *Dekandiol-1,10*, F. 71,5°, Kp_{11}. 179°, reduzieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 328—29. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur Michael, *Über die Kondensation von Oxalsäureäthylester mit Äthylen- und Trimethylencyanid.* Nach v. BAEYERS Spannungstheorie ist die leichte Umwandlung organischer Verbb. mit offener Kette in solche mit geschlossener Kette abhängig von der räumlichen Nähe der an der Ringbildung teilnehmenden Gruppen. Obgleich eine grofse Anzahl bekannter Tatsachen mit der Spannungstheorie im Einklang stehen, kann dieselbe keine erschöpfende Erklärung für die Ursachen der Ringbildung abgeben, weil sie weder die Frage der chemischen Affinität, noch den erleichternden Einfluſs, den Seitenketten auf solche Kondensationen ausüben, in Betracht zieht. Vf. hat früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3742; C. **1901**. I. 503) gezeigt, daſs durch den indirekten Einfluſs gewisser Seitenketten Derivate des Tetramethylens ebenso leicht gebildet werden, wie irgend ein Derivat der nach v. BAEYERS Theorie am meisten begünstigten Fünf- oder Sechsringe. Solche die Kondensation begünstigende Seitengruppen sind die Carboxäthyl-, die Methyl- und in noch stärkerem Grade die Äthylgruppe.

Im weiteren Verfolg der Unterss. über den Einfluſs der Seitenketten auf die Ringbildung hat Vf. Verss. angestellt, um zu ermitteln, ob mit Hilfe von Oxalsäureester Tetramethylenderivate erhalten werden können. Als zweite an der Kondensation beteiligte Substanz war Bernsteinsäureester in Aussicht genommen, da aber diese Verb. bei der Einw. von Na oder Natriumäthylat leicht chemische Veränderungen erleidet, wurde an deren Stelle Bernsteinsäurenitril angewendet. FLEISCHHAUER (J. pr. Chem. [2] **47**. 375) hat bei der Einw. von Oxalsäureester auf die Nitrile einiger Fettsäuren nur sehr geringe Ausbeuten an Kondensationsprodd. erhalten. Da aber, wie Vf. früher (l. c.) gezeigt hat, die Reaktionsfähigkeit einer Methylengruppe durch die Ggw. mehrwertiger negativer Atome sehr erhöht wird, wurde angenommen, daſs mit Äthylencyanid bessere Resultate erhalten werden würden, als mit monobasischen Nitrilen. Tatsächlich wird aus Oxalsäureester und Äthylencyanid eine Ketoverb. erhalten. Die Rk. führt aber nicht zu einem Prod. mit geschlossener Kette, sondern verläuft nach der Gleichung:

$$2\,C_2H_5OCO\cdot COOC_2H_5 + CNCH_2\cdot CH_2CN = C_2H_5OCO\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot COOC_2H_5 + 2\,C_2H_5OH.$$

Da DIECKMANN (LIEBIGs Ann. **317**. 27; C. **1901**. II. 630) durch Kondensation von Oxal- und Glutarsäureester Ketopentamethylenderivate erhalten hat, wurde angenommen, daſs bei Anwendung von Trimethylencyanid analoge Produkte entstehen würden. Dies ist nicht der Fall, da, wie beim Äthylencyanid, die Rk. nur zur B. einer Verb. mit offener Kette führt. Sie entspricht der Gleichung:

$$C_2H_5OCO\cdot COOC_2H_5 + CN\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN = C_2H_5OCO\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN + C_2H_5OH.$$

β,γ-Dicyano-α,δ-diketoadipinsäureäthylester, $C_2H_5OCO\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot COOC_2H_5$. B. 5 g Methylencyanid werden in 9 g Oxalsäureester gel. und die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lsg. mit 1,4 g Natriumdraht versetzt. Sobald die Rk. nur noch träge verläuft, wird kurze Zeit auf 45° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit HCl versetzt. Lange, strohgelbe Prismen mit schräg abgestumpften Enden (aus A.), F. 121—122°, schmilzt unter sd. W., ohne sich zu lösen, ll. in A., h. Bzl.; wl. in h. PAe. Wird durch verd. HCl leicht verseift. Gibt mit

Phenylhydrazinacetat Hydrazonrk. — Bei der Darst. von Trimethylencyanid nach den Angaben HENRYs (C. r. d. l'Acad. des sciences **100**. 742) wurde zunächst *Trimethylenbromcyanid*, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, Kp_{12}. 91°, erhalten. Die Ursache für die B. dieser Verb. ist wahrscheinlich in nicht genügender Reinheit des angewandten KCN zu suchen. Bei Anwendung von vollkommen reinem KCN wurde Trimethylencyanid erhalten. — *Verbindung* $C_9H_{10}O_5N_2 = C_2H_5OCO \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. 5 g Trimethylencyanid werden in 7,8 g Oxalsäureester gel., 1,25 g Natriumdraht zugefügt, durch Erwärmen des Gemisches auf 40° die Rk. eingeleitet und 1 Stde. lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das braune Reaktionsprod. wird in W. aufgenommen, CO_2 durchgeleitet, von dem entstandenen geringen Nd. abfiltriert und das Filtrat mit HCl gefällt. Fast weiße, sechsseitige Prismen mit abgestumpften Enden (aus Bzl.), F. 96—98°, wl. in k. W. und Bzl., l. in der Wärme; wl. in Lg., Ä. und CCl_4. Löst sich in verd. Alkalien und wird aus diesen Lsgg. durch Mineralsäuren wieder unverändert ausgefällt. Gibt mit Phenylhydrazinacetat Hydrazonrk. (Vf. bezeichnet diese Verb. wohl versehentlich als *β,δ*-Dicyano-*α*-ketoglutarsäureester, während sie in Analogie mit der aus Äthylencyanid entstehenden Verb. als *β,δ-Dicyano-α-keto-n-valeriansäureester* genannt werden müßte.) (Amer. Chem. J. **30**. 156—63. August. TUFTS College. Mass.) ALEXANDER.

W. Oechsner de Coninck, *Über das Verhalten einiger zweibasischer organischer Säuren bei hohen Temperaturen.* Es wurde das Verhalten der Malonsäure, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Schleimsäure, Fumarsäure u. Maleïnsäure beim Erhitzen untersucht. *Malonsäure* zers. sich ziemlich leicht und gibt lediglich Kohlensäure: $C_3H_4O_4 + 4O = 3CO_2 + 2H_2O$; *Bernsteinsäure* ist etwas widerstandsfähiger und liefert ebenfalls nur Kohlensäure: $C_4H_6O_4 + 7O = 4CO_2 + 3H_2O$; die Zers. der *Brenzweinsäure* verläuft ziemlich ungleichmäßig, auch hier wurde nur CO_2 gefunden: $C_5H_8O_4 + 10O = 5CO_2 + 4H_2O$; *Schleimsäure* liefert ein Gemisch aus CO_2 und CO, und zwar beträgt das Volum des Kohlenoxyds $^1/_6$ des Gesamtgasvolums: $C_6H_{10}O_8 + 8O = 5CO_2 + CO + 5H_2O$; *Fumarsäure* zers. sich leicht unter Entw. von CO_2 und geringen Mengen von Kohlenoxyd: $C_4H_4O_4 + 5O = 3CO_2 + CO + 2H_2O$; *Maleïnsäure* ist widerstandsfähiger als sein Isomeres und zerfällt je nach den Versuchsbedingungen entweder nach der Gleichung:

$$C_4H_4O_4 + 5O = 3CO_2 + CO + 2H_2O$$

oder nach der Gleichung: $C_4H_4O_4 + 4O = 2CO_2 + 2CO + 2H_2O$. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 633—35. 15/8. [6/6.*] Montpellier. Univ.-Inst. f. allg. Chemie.) HENLE.

Tarbouriech, *Über die sekundären Amide.* Die unsymmetrischen sekundären Amide, R·NH·R′ (R und R′ = aliphatische Säureradikale), werden wie die symmetrischen (S. 552) durch (sechsstündiges) Erhitzen der primären Amide mit den entsprechenden Säurechloriden im Rohr auf 110—115° dargestellt, indessen entsteht hier häufiger wie bei den s. Amiden gleichzeitig NH_4Cl u. eine wechselnde Menge von Nitril. Man destilliert das überschüssige Säurechlorid u. das gebildete Nitril auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck ab und löst den Rückstand in sd. W. — *Butyropropionamid*, weiße Blättchen, F. 109°. — *Isobutyropropionamid*, Nadeln, F. 140°. — *Isovalеropropionamid*, weiße Nadeln, F. 68°. — *Isobutyrobutyramid*, F. 103°. — *Isovalerobutyramid*, F. 88°. — *Isobutyroisovaleramid*, F. 94°. — *Isobutyrovaleramid*, F. 84°. — Die sekundären Amide sind sll. in Ä., zl. in A., Bzl. und Xylol. Die Löslichkeit in W. nimmt mit steigendem C-Gehalt ab. Sie verflüchtigen sich bereits bei relativ niedriger Temperatur, verbinden sich im Gegensatz zu den primären Amiden nicht mehr mit $PtCl_4$, $AuCl_3$, Pikrinsäure etc. und werden beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren unter Abspaltung des Ammoniumsalzes rasch verseift. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 326—27. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

Lodovico Beccari, *Über die Reaktion des α-Cyanpropionsäureesters mit Benzaldehyd.* Dieselbe verläuft, im Gegensatz zu den Umsetzungen des Cyanessigesters (vergl. GUARESCHI, Atti R. Accad. Torino **34**. **37**; C. **99**. II. 118; **1902**. II. 699) mit Aldehyden, gemäſs der Gleichung:

$$2C_6H_5CHO + CH_3CH(CN)CO_2C_2H_5 + 2NH_3 = C_{18}H_{17}ON_3 + C_2H_5OH + 2H_2O,$$

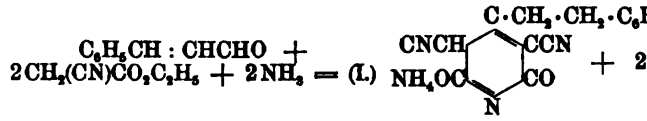
und es entsteht auch unter den von GUARESCHI angewandten Mengenverhältnissen (1 Mol. Aldehyd, 2 Mol. Ester und 2 Mol. NH_3) immer eine neutrale, wenig stabile Verb. $C_{18}H_{17}ON_3$, der Vf. im Hinblick auf ihr Verhalten und auf seine früheren Unterss. über die Hydramide und ihre Rkk. mit Cyanessigester (Atti R. Accad. Torino **37**; C. **1902**. II. 740) die Formel I. zuschreibt. Den zu ihrer Darst. be-

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \quad\quad >N \\ C_6H_5CH—C(CH_3)CN\cdot CONH_2 \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_6CH \\ \quad\quad >N \\ C_6H_6CH—C(CH_3)CN\cdot CO_2C_2H_5 \end{array}$$

nutzten *α-Cyanpropionsäureester*, Kp. 198°, gewann Vf. nach der Methode von L. und P. HENRY (C. r. d. l'Acad. des sciences **104**. 1618; Bull. Acad. roy. Belgique **1889**. 680). Die Verb. selbst, aus A. weiſse, nadelförmige Kristalle, F. 198° unter Zers., unl. in W., l. in A., weniger l. in Chlf., Ä. und Bzl., durch Alkalien und durch verd. SS. in Benzaldehyd und NH_3 — entsprechend $^2/_3$ des in der Verb. enthaltenen Gesamt-N — spaltbar, entsteht auch, in Bestätigung der angenommenen Konstitution, a) bei Einw. von Benzaldehyd (2 Mol.) auf α-Cyanpropionamid (1 Mol.) bei Ggw. von wss. oder noch besser alkoh. NH_3 u. b) bei Einw. von 1 Mol. dieses Amids auf 1 Mol. Hydrobenzamid in konz. A. Mit diesem letzteren reagiert auch, allerdings weniger schnell, der α-Cyanpropionsäureester, wobei anscheinend der der beschriebenen Verb. $C_{18}H_{17}ON_3$ entsprechende *Ester*, $C_{20}H_{20}O_2N_2$, der Formel II., aus A. dünne Kristalle, F. 195° unter Gasentw., unl. in W., entsteht. — Nebenprodd. bei der Einw. von Benzaldehyd auf α-Cyanpropionester sind a) in sehr geringer Menge ein *Körper* von anscheinend ebenfalls der Zus. $C_{18}H_{17}ON_3$, aus sd. A. schweres, dünnes, kristallinisches Pulver, F. 210° unter Zers., sowie b) das bereits von P. HENRY (l. c.) beschriebene *α-Cyanpropionamid*, $C_4H_6ON_2$, das entgegen diesem erst bei 105—106° schm. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **38**. 26/4.* 1903. [November 1902.] Turin· Chem. pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf. 11 SS.) ROTH.

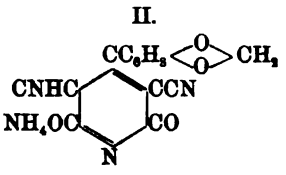
Galeazzo Piccinini, *Kondensation des Cyanessigesters mit Zimtaldehyd und mit Piperonal.* Vf. kam bei diesen Rkk. zu folgenden Ergebnissen: a) Dabei entstehen nicht Körper, die den CARRICKschen (J. pr. Chem. [2] **45**. 500), bezw. auch den von GUARESCHI (Atti R. Accad. Torino **34**; C. **99**. II. 118) beobachteten Verbb. entsprechen. b) Bei der Kondensation des Zimtaldehyds entsteht das NH_4-Salz des *Hydrocinnamyl-β,β'-dicyanglutakonimids*, indem der bei der Ringschlieſsung frei werdende H_2 sich an die Doppelbindung der Cinnamylseitenkette anlagert. c) Demzufolge entsteht auch in diesem Falle nicht, wie bei den analogen Kondensationsrkk., das erwartete *Amid*, $C_6H_5CH:CH\cdot CH_2CH(CN)CONH_2$, sondern nur geringe Mengen des *Cinnamylcyanakrylsäureesters*. d) Bei der Kondensation des Piperonals entsteht, ganz analog wie bei den früheren Unterss. (vgl. GUARESCHI, Atti R. Accad. Torino **34**. 37; C. **99**. II. 118; **1902**. II. 699), das NH_4-Salz des *γ-Piperonyl-β,β'-dicyanglutakonimids*, sowie sekundär das *β-Methylendioxyphenyl-α-cyanpropionamid*, sowie das *Piperalcyanacetamid*. Letzteres absorbiert nicht Brom, sondern gibt damit ein *Monobromsubstitutionsprodukt*. Hervorzuheben ist noch das Verhalten des NH_4-Salzes dieses Dicyanglutakonimids gegen die verschiedenen Metallsalze (s. u.), sowie die geringe Löslichkeit seines K-Salzes und seiner Nikotinverb.

Experimenteller Teil. I. Kondensation des Zimtaldehyds mit Cyanessigester bei Ggw. von NH_3. Dieselbe verläuft gemäfs der Gleichung:

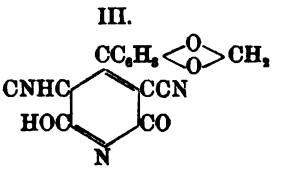


Das aus 13,2 g Aldehyd, 22,6 g Ester u. 25 ccm NH_3, D. 0,9, gewonnene NH_4-Salz des *Hydrocinnamyldicyanglutakonimids*, $C_{15}H_{14}O_2N_4$, der Formel I., aus 90%ig. A. kristallinische, weifse M., F. 215—220° unter Zers., swl. in W. (1 Tl. in 2814 Tln. W. bei 15°), l. in w. 90%ig. A., fast unl. in Ä. und Chlf., stabil selbst gegen rauchende HCl, aber beim Erwärmen schon bei 120° unter NH_3-Entw. sich zers., entsteht in noch besserer quantitativer Ausbeute aus 6 g gereinigtem Zimtaldehyd, 6,5 g fein gepulvertem Cyanacetamid und 3,5 ccm NH_3, D. 0,9. Die bei der ersten Bildungsweise als Nebenprod. auftretende Verb. erwies sich identisch mit dem *Cinnamylcyanakrylsäureäthylester*, $C_{14}H_{13}O_2N$, von FIQUET (Ann. Chim. Phys. [6] **29**. 495), F. 115—116° (FIQUET, 118—120°).

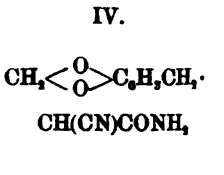
Teil II. Kondensation des Cyanessigesters mit Piperonal bei Ggw. von Ammoniak. Aus 15 g Piperonal, 22,6 g Ester und 27 ccm NH_3 in wss. Lsg. (D. 0,9) wurden 18 g des NH_4-Salzes des *γ-Piperonyl-β,β'-dicyanglutakonimids* der Formel II. erhalten. Aus W. oder aus 60%ig. A. lange, glänzende, weifse Nadeln, F. über 300°, aber bei 250° sich bräunend, schon bei 70—80° NH_3 entwickelnd, bereits bei gewöhnlicher Temperatur sich verfärbend, l. in W., wl. in absol. A., fast unl. in Ä. und Aceton, beständig gegen HCl. Die wss. Lsgg. geben mit $AgNO_3$, $HgNO_3$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$ etc. Ndd. Das aus dem entsprechenden Ag-Salz mittels H_2S oder aus dem Ba-Salz mittels H_2SO_4 in Freiheit gesetzte *γ-Piperonyl-β,β'-dicyanglutakonimid*, $C_{14}H_7O_4N_3$ (Formel III.), bildet aus alkoh. Lsgg. durch Fällen mit Ä. Kristalle einer einbasischen S., bei 150—180° sich bräunend, über 300° schm., l. in w. Aceton und w. Essigsäure. Die wss. Lsg. (1 : 300) fällt Ag-,



II.



III.



IV.

Ba-, Ca-Salze etc., ferner auch verschiedene Alkaloide und besonders noch KCl in Verdünnungen bis zu 1 : 800, ja selbst bei einigem Stehen bis zu 1 : 3000, *Nikotinchlorhydrat* sogar bis zu 1 : 16000, unter B. eines Salzes $C_{19}H_{14}N_2 \cdot 2C_{14}H_7O_4N_3 + {}^1/_2H_2O$, Nadeln, sll. in W. bei 70—80°, F. gegen 290° unter Zers., bei 250° schon sich bräunend. Salze. Ag-Salz, $C_{14}H_6O_4N_3Ag$, gelatinöser Nd., am Licht sich violett färbend. Ba-Salz, $(C_{14}H_6O_4N_3)_2Ba + 4H_2O$, farblose, lange Nadeln, sll. in w. W. Ca-Salz, $(C_{14}H_6O_4N_3)_2Ca + 5H_2O$, aus w. W. Nadeln. Cu-Salz, $C_{14}H_6O_4N_3Cu$. B. aus der Lsg. des NH_4-Salzes bei 30—40° mittels eines starken Überschusses einer 1%ig. $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., grünes Salz, wl. in W. Bei 90° entsteht aus dem NH_4-Salz u. der berechn. Menge $Cu(C_2H_3O_2)_2$ ein dunkleres grünes Salz, $(C_{14}H_8N_3O_4)_2Cu + 2C_{14}H_6O_4N_3Cu$, das bei längerem Kochen mit W. ein basisches Salz der Zus. $(C_{14}H_6O_4N_3)Cu \cdot O \cdot Cu \cdot O \cdot Cu(C_{14}H_6O_4N_3)$ liefert. Cuproammoniumsalz, $[(C_{14}H_6O_4N_3)_2 \cdot Cu + C_{14}H_6O_4N_3Cu + 6NH_3 \cdot H_2O]$. B. aus der stark ammoniakal. Lsg. des NH_4-Salzes auf Zusatz einer ammoniakal. 5%ig. Lsg. von Kupferacetat bei 30—40°. Bläuliche M., bei 100° $3NH_3 \cdot H_2O$ verlierend unter Grünfärbung, während der Rest

des NH_3 bei weiterem Erhitzen unter weiterer Verfärbung des Salzes eliminiert wird. Co-Salze. Eine Lsg. von 2 g des NH_4-Salzes in 1250 ccm W. lieferte bei 70—80° mit 10%iger Kobaltnitratlösung rötliche Nadeln eines Salzes, $[(C_{14}H_6O_4N_3)_2Co + 2C_{14}H_7O_4N_3 + 10H_2O \cdot 2NH_3]$, das über $CaCl_2$ 1 Mol. des Kristallwassers, über H_2SO_4 im Vakuum 3 Mol. W. und schliefslich beim Erhitzen bis auf 170° unter allmählicher Braunfärbung $10H_2O + 2NH_3$ verliert und der Zus. $(C_{14}H_6O_4N_3)_2Co + 2C_{14}H_7O_4N_3$ entspricht. Das Salz nimmt an der Luft einen Teil seines Kristallwassers wieder auf. Durch Umkristallisieren aus Wasser liefs sich das Salz $[(C_{14}H_6O_4N_3)_2Co + 2C_{14}H_7O_4N_3 + 10H_2O]$ gewinnen, das noch leichter wie das NH_3-haltige Salz sein Kristallwasser verliert und schon bei 140° völlig wasserfrei ist. Aus der wss. Lsg. des γ-Piperonyl-β,β'-dicyanglutakonimids selbst erhält man schliefslich noch mittels 5% Kobaltnitratlsg. ein violettes, anscheinend neutrales Salz der Zus. $(C_{14}H_6O_4N_3)_2Co$ (?). — Aus dem zur Extraktion des NH_4-Salzes des γ-Piperonyl-β,β'-dicyanglutakonimids benutzten Ä. wurden durch Behandlung des Verdampfungsrückstandes mit A. und mit W. noch isoliert. a) *β-Methylendioxyphenyl-α-cyanpropionamid* der Formel IV., weifse Kristalle neutraler Rk., F. 186 bis 186,5°, l. in W., die beim Kochen im H_2O-Dampfstrom mit Barytwasser NH_3 (2 Mol.) entwickeln, sowie b) *Piperalcyanacetamid* der Formel V., aus 90%ig. A.

V. $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3CH : C(CN)CONH_2$ VI. $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_2CBr : C(CN)CONH_2$

kleine, hellgelbe Kristalle, F. 209°, wl. in W., die auch mit Barytwasser NH_3 entwickeln und trotz ihrer ungesättigten Konstitutionsformel, wie übrigens auch schon bei anderen ungesättigten Verbb. z. B. von CARRICK (l. c.), von FIQUET (l. c.) und von CHARON und DUGOUJON (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1072; C. **1903**. I. 1344) beobachtet wurde, kein Brom addieren. Vielmehr erhielt Vf. bei Einw. von Bromdämpfen, sowie von Brom selbst immer nur ein *Monobromsubstitutionsprodukt* der Formel VI., aus A. feine, gelbe Kristalle, F. 245°, bei 235° sich bereits bräunend. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **38**. 14/6.* [Juni.] Turin. Chem. pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Lab.; Sep. vom Vf. 30 SS.) ROTH.

H. L. Wells, *Über die Doppel- und Tripelthiocyanate von Cäsium, Kadmium und Silber*. (Vgl. Amer. Chem. J. **28**. 263; **29**. 474; C. **1902**. II. 1306; **1903**. I. 1307.) Es wurden die Doppelsalze $CsCd(SCN)_3$; $Cs_4Cd(SCN)_6 \cdot 2H_2O$; $CdAg_2(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ und die Tripelsalze $Cs_2CdAg_2(SCN)_6 \cdot 2H_2O$; $Cs_2CdAg_2(SCN)_6$; $Cs_2CdAg_4(SCN)_6 \cdot 2H_2O$ und $Cs_4Cd_3Ag_{10}(SCN)_{20} \cdot 6H_2O$ erhalten.

Kadmiumthiocyanat wurde dargestellt durch genaue Fällung von Bariumthiocyanat mit Kadmiumsulfat (MEITZENDORFF, POGG. Ann. **56**. 63). — *1,1-Cäsiumkadmiumthiocyanat*, $CsCd(SCN)_3$. Grofse, prismatische Kristalle oder Tafeln. Ist luftbeständig und kann aus W. kristallisiert werden, F. 212—214°. — *4,1-Cäsiumkadmiumthiocyanat*, $Cs_4Cd(SCN)_6 \cdot 2H_2O$. Grofse, farbl., nahezu quadratische Tafeln. Ist luftbeständig. Gibt bei 80—90° W. ab und schmilzt dann bei 110—120°. Bildet sich in konz. Lsgg., die mehr als die berechnete Menge Cäsiumthiocyanat enthalten.

Anhydrisches 2,1,2-Cäsiumkadmiumsilberthiocyanat, $Cs_2CdAg_2(SCN)_6$, scheidet sich aus jeder nicht zu verdünnten Lösung der drei Salze aus. Gruppen glänzender, dünner Säulen. — *Wasserhaltiges 2,1,2-Cäsiumkadmiumsilberthiocyanat*, $Cs_2CdAg_2(SCN)_6 \cdot 2H_2O$. Ist nur schwierig frei von anhydrischem Salz zu erhalten, am besten aus Lösungen, welche die erforderlichen Mengen Cs- und Cd- und verhältnismäfsig wenig Ag-Salz enthalten. Gruppen radial angeordneter Kristalle, die an der Luft leicht Wasser verlieren und trübe werden. — *2,1,4-Cäsiumkadmiumsilberthiocyanat*, $Cs_2CdAg_4(SCN)_6 \cdot 2H_2O$, scheidet sich aus sehr verdünnten

Lsgg. aus, die im Vergleich zum Kadmiumthiocyanat Cäsiumthiocyanat im Überschufs enthalten. Kleine Kristalle. — *4,3,10-Cäsiumkadmiumsilberthiocyanat*, $Cs_4Cd_3Ag_{10}(SCN)_{26} \cdot 6H_2O$. Glänzende, farbl., scheinbar orthorhombische Kristalle. Scheidet sich aus Lsgg. aus, die gröfsere Mengen Kadmium-, als Cäsiumsalz enthalten und mit Ag-Salz nahezu gesättigt sind.

Die analytischen Bestst. wurden folgendermafsen ausgeführt. Ag enthaltende Verbb. wurden mit viel W. einige Zeit zum Sieden erhitzt, das ausgefällte Silberthiocyanat wurde im Goochtiegel gesammelt, bei etwas über 100° getrocknet und gewogen. Cd wurde als Sulfid gefällt und ebenfalls im Goochtiegel gewogen. Cs wurde als normales Sulfat gewogen. Bei Abwesenheit von Cs wurde Cd mit Soda gefällt und als Oxyd gewogen. Im Filtrat von Kadmiumcarbonat oder einer besonderen Probe wurde das l. SCN titrimetrisch bestimmt. Der W.-Gehalt wurde durch Trocknen bei 120° ermittelt.

Es ist bemerkenswert, dafs gleich den Doppelthiocyanaten auch die Tripelthiocyanate des Kadmiums keinerlei Übereinstimmung mit denen des Zinks zeigen. (Amer. Chem. J. **30**. 144—54. August. [April.] New-Haven. Conn. Sheffield. Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

P. Freundler, *Über die Benzoylderivate des Hydrazobenzols und seiner Homologen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 822—28. 5/8. — C. **1903**. II. 359.) DÜSTERB.

J. Allain-Le Canu, *Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Alkylbromide und -jodide.* Vf. hat, die Verss. von GENVRESSE und BOURCET (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 564; C. **99**. I. 843) fortsetzend, Bromäthyl, Jodmethyl, -äthyl, -propyl, -isopropyl, -isobutyl und -isoamyl in Ggw. von A. auf Phenylhydrazin einwirken lassen und dabei vier Arten von Kristallen erhalten. Drei von diesen waren Salze des Phenylhydrazins mit 1, 2 und 3 Mol. Base, deren Acidität leicht in Ggw. von Phenolphtaleïu festgestellt werden konnte, die vierte Art von Kristallen liefs sich nicht titrieren und enthielt zwei Alkylgruppen auf 1 Mol. Halogen und 1 Mol. Phenylhydrazin. — Wird Phenylhydrazin in eine sehr konzentrierte, alkoholische Lösung von Bromäthyl gegeben, so erscheinen zuerst Kristalle des zweibasischen Salzes $(C_6H_5N_2H_3)_2HBr$, die bald in das einbasische Salz übergehen, während gleichzeitig das neutrale *Diäthylphenylhydrazinbromid*, $C_6H_5N_2H_3(C_2H_5)_2Br$, orthorhombische Kristalle, leichter l. in absol. A. als die beiden Salze, sich abscheidet. — Bei der Einw. von CH_3J u. C_2H_5J auf Phenylhydrazin mufs mit Eis u. NaCl gekühlt werden. Es bildet sich auch hier das zwei- u. einbasische Jodhydrat und das neutrale *Dimethylphenylhydrazinjodid*, sehr grofse, aber schlecht mefsbare Kristalle, u. *Diäthylphenylhydrazinjodid*, $C_6H_5N_2H_3(C_2H_5)_2J$, orthorhombische Kristalle. — n. Propyljodid bildet das drei-, zwei- und einbasische Jodhydrat und das *Dipropylphenylhydrazinjodid*, $C_6H_5N_2H_3(C_3H_7)_2J$, kleine, monokline Nadeln aus W. Zur Isolierung der letzteren Verb. wird die Reaktionsm. mit W. und Ä. versetzt und die äther. Schicht im Vakuum eingedampft. — Bei der Einw. des Isoamyljodids mufs die konz. alkoh. Lsg. gelinde erwärmt werden — zu starkes Erwärmen führt zur B. von Jodammonium —; es scheidet sich das drei- und zweibasische Jodhydrat ab, während das einbasische Salz nur durch Eindampfen der Fl. erhalten werden kann. Zur Abscheidung des gleichfalls entstandenen *Diisoamylphenylhydrazinjodids*, $C_6H_5N_2H_3(C_5H_{11})_2J$, klinorhombische Tafeln aus A., l. in 80 Tln. sd. W., fast unl. in k. W., wird die Reaktionsfl. mit dem doppelten Volumen W. kräftig geschüttelt, worauf die Verb. als graues Kristallpulver sich abscheidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 329—31. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

P. N. Raikow, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Azidität der Phenole*

von ihrer Zusammensetzung und Struktur. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. dahin zusammen: Die Einführung von Alkylen in die Moleküle des Phenols führt gewöhnlich zu einer Abschwächung seiner Aziditätsstärke (o- u. m-Kresol, Carvacrol, Methylkresolate und Trinitrokresol). Unter Umständen kann aber die Alkylierung auch eine Steigerung der Azidität bewirken (p-Kresol). Die Einführung der Propylengruppe verstärkt die Azidität des Phenols (Eugenole). Die mehrwertigen Phenole sind bedeutend stärkere SS. als das Phenol. Zwischen der Aziditätsstärke der zweiwertigen u. der dreiwertigen Phenole läßt sich kein nennenswerter Unterschied erkennen. Auffallend ist die kleine Aziditätsstärke des Phloroglucins im Vergleich mit dem ihm isomeren Pyrogallol. Vielleicht steht es im Zusammenhange mit der Eigenschaft des Phloroglucins, leicht in seine tautomere Ketoform überzugehen. Die azidifizierende Wirkung der Hydroxylgruppe auf das Phenol läßt sich erkennen, wenngleich in einer schwächeren Form, auch wenn das Hydroxyl sich in einer Seitenkette befindet (Saligenin). Die Hydrosulfylgruppe wirkt nicht stärker azidifizierend als die Hydroxylgruppe. Die Methoxylgruppe (OCH_3) wirkt azidifizierend auf Phenol, obgleich etwas schwächer als die Hydroxylgruppe (Guajakol u. Brenzkatechin, p-Oxybenzaldehyd und Vanillin). Die Aldehydgruppe wirkt auf das Phenol ebenfalls azidifizierend (Phenol und Oxybenzaldehyde).

Die Wirkung einer Estergruppe (COOR) hängt von drei Faktoren ab, von der chemischen Natur des KW-stoffs, welcher den Wasserstoff der Carboxylgruppe ersetzt, von der Molekulargröße dieses KW-stoffs und von der Stellung der Estergruppen gegenüber der Phenolhydroxylgruppe. Unter gleichen Umständen schwächen die Alkyle relativ stärker die saure Natur des Phenols ab, als das Phenyl (Methyl-, Äthyl- und Phenylsalicylat). Die deprimierende Wirkung eines Alkyls auf die Azidität des Phenols ist, unter sonst gleichen Verhältnissen, um so stärker, je größer die Molekulargröße des Alkyls ist (Methyl- und Äthylsalicylat). Besonders wichtig für die Art und die Intensität der Wirkung einer Estergruppe ist ihre Stellung zu dem Hydroxyl des Phenols. In o-Stellung wirkt die Estergruppe stets deprimierend auf die Azidität des Phenols. Methylsalicylat, Äthylsalicylat und die drei Methylkresolate sind schwächere SS. als das Phenol selbst. Die Deprimierung kann unter Umständen so weit gehen, daß das Phenol seine Azidität vollständig verliert, wie es z. B. mit dem Methyl-o-kresolat der Fall ist, welches mit keinem der Versuchssalze zu reagieren vermag. Als Versuchssalze dienten K_2CO_3, $KHCO_3$, K_3PO_4, K_2HPO_4, KH_2PO_4, $K_4P_2O_7$, KPO_3, $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, K_2SO_3, K_2SO_4, $KHSO_4$, $Na_2B_4O_7$, KNO_3, Wasserglas und NH_3. Eine Estergruppe in m-Stellung verstärkt etwas die Azidität des Phenols (Methyl-m-oxybenzoat). Im Gegensatz zu der Wirkung in der o-Stellung wirkt die Estergruppe in der p-Stellung sehr stark azidifizierend auf das Phenol. Die Wirkung ist fast gleich derjenigen einer Hydroxyl- oder Aldehydgruppe (Methyl-p-oxybenzoat, Methylvanillat und Guajakol).

Jod und Brom wirken azidifizierend auf das Phenol. Die Wirkung des Jods ist aber schwächer als diejenige des Broms. Merkwürdigerweise ist aber das Jodphenol eine viel schwächere S. als das Phenol selbst. Gegen jede Erwartung hat sich ergeben, daß die Amidogruppe, anstatt einer deprimierenden, eine verstärkende Wirkung auf die Azidität des Phenols ausübt; eine solche Wirkung der Amidogruppe fand sich wieder auch bei dem Salicylamid, welches ebenso wie die drei Amidophenole eine stärkere S. sind als das Phenol selbst. Die Nitrogruppe wirkt auf das Phenol stärker azidifizierend als die übrigen bisher betrachteten Radikale. Die stark azidifizierende Wirkung des Nitryls zeigt sich schon durch die Einführung einer Nitrogruppe in das Molekül des Phenols. So z. B. ist das p-Nitrophenol eine stärkere S. als das Tribromphenol. Trinitrophenol ist eine so starke S., daß es allen Versuchssalzen Metall entzieht, um damit Phenolat zu bilden, mit Ausnahme des KH_2PO_4 u. $KHSO_4$. Das Trinitrophenol ist das einzige von den untersuchten

Phenolen, welches dem K_2SO_4 Metall zu entziehen im stande ist. Es kann aber nicht $KHSO_4$ und KH_2PO_4 zerlegen. (Chem.-Ztg. **27**. 781—88. 8/8. Sophia. Chem. Lab. d. Hochschule.) Woy.

J. Bougault, *Über die Entfernung von Pikrinsäureflecken.* Das Verf. beruht auf Verwendung der Sulfide oder Polysulfide von Alkalien. Sollte sich durch Ggw. von Metallen eine Schwarzfärbung der Gegenstände zeigen, so läfst sich diese durch verdünnte, mit HCl angesäuerte Lsg. von H_2O_2 beseitigen, wodurch die Sulfide in Sulfate verwandelt werden. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 158—59. 15/8.) Proskauer.

R. Magini, *Ultraviolette Absorptionsspektra der o-, m- und p-Isomeren.* I. Mitteilung. Verss. mit *Brenzkatechin*, *Resorcin* und *Hydrochinon* zeigten zunächst, dafs diese drei isomeren Phenole in ihren Absorptionsspektren sehr deutliche Linien in $\lambda = 2900—2500$ gemeinsam haben. o- u. m-Verbb. ähneln sich auch im übrigen Spektrum mehr als mit der p-Verb. Hinsichtlich des steigenden Absorptionsgrades ist die Reihenfolge dieser Verbb.: m-, o- u. p-Verb. Die drei isomeren *Oxybenzoesäuren* zeigen in ihren sehr starken Absorptionsspektren gar keine Analogie: in stärkeren Verdünnungen können sie auch in dieselbe Reihenfolge m-, o- u. p-Verb. gestellt werden. Gegenüber den zweiwertigen Phenolen sind die Absorptionsstreifen der Oxysäuren, vielleicht infolge der Einführung eines Carboxyls in das Molekül, stark gegen den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 87—95. Pisa. Physik. Univ.-Inst.) Roth.

Frederick J. Alway und **Arthur B. Walker**, *Die Einwirkung von Schwefelalkalien auf p-Nitrobenzylanilin.* Nach DRP. 99542 (C. **99**. I. 238) wird bei Einw. von Schwefelalkalien auf p-Nitrobenzylanilin in alkoholischer Lsg. entsprechend der Gleichung:

$$2NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5 + Na_2S = Na_2SO_4 + 2NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : NC_6H_5$$

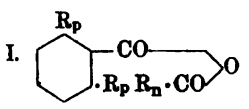
p-Amidobenzylidenanilin gebildet. Bei Darst. dieser Verb. nach der angegebenen Methode bemerkten Vff. in einem Falle die B. von *p-Azoxybenzylidenanilin* u. fanden, dafs als Maximalausbeute ca. 75% der theoretischen Menge erhalten werden, wenn 1 Mol. Na_2S allmählich einer gelinde siedenden alkoh. Lsg. von 8 Mol. p-Nitrobenzylanilin zugesetzt wird. Wird mehr Na_2S angewendet, so nimmt die gebildete Menge p-Azoxybenzylidenanilin entsprechend ab, bis schliefslich nur p-Amidobenzylidenanilin entsteht. Auch die B. von p-Azoxybenzylidenanilin durch Einw. kaustischer Alkalien auf p-Nitrobenzylanilin wurde quantitativ untersucht. Die Maximalausbeute wurde erhalten bei Einw. von 1 Mol. NaOH auf die absol. alkoh. Lsg. von 4 Mol. p-Nitrobenzylanilin. — p-Nitrobenzylanilin (vgl. Paal und Sprenger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 69; C. **97**. I. 377) wird in bester Ausbeute (92% der Theorie) erhalten, wenn 1 Mol. p-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Anilin ohne Verdünnungsmittel 2—3 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt werden. — In den durch Kochen von p-Nitrobenzylanilin oder p-Azoxybenzylidenanilin mit alkoh. Na_2S-Lsg. erhaltenen Reaktionsgemischen konnte in keinem Falle die Ggw. von Na_2SO_4 nachgewiesen werden. Der Reaktionsverlauf kann demnach nicht der obigen Gleichung entsprechen. (Amer. Chem. J. **30**. 105—10. August. [14/3.] Nebraska. Univ. Place.) Alexander.

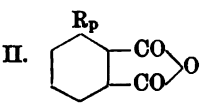
Frederick J. Alway und **Walter D. Bonner**, *Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und den Molekulargewichten von p- und m-Nitrobenzaldehyd.* Alway und Welsh (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 1052; C. **1903**. I. 147) haben gezeigt, dafs p-Nitrobenzaldehyd in gelben Kristallen erhalten wird,

während die Metaverb., wie alle bisher dargestellten wirklichen Nitrosoverbb., weiſse Kristalle bildet und grüne Lsgg. gibt. ALWAY und WELSH nahmen als Ursache des abweichenden Verhaltens des p-Nitrobenzaldehyds die B. einer polymeren Verb. an. BAMBERGER u. RISING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3877; C. **1902**. I. 115) haben die Molekulargewichte einer gröſseren Anzahl von Nitrosoverbb. bestimmt und fanden, daſs die tiefgrüne Lsgg. gebenden Verbb. sowohl in siedenden, wie gefrierenden Lsgg. monomolekular sind, während andere — Nitrosomesitylen und 2,6-Dimethylnitrosobenzol — in der Kälte nur schwach grün gefärbte Lsgg. geben, deren Färbung beim Erhitzen intensiver wird. Der Farbänderung entsprechend gehen diese Verbb. aus dem dimolekularen in den monomolekularen Zustand über. Vff. fanden, daſs p- wie m-Nitrosobenzaldehyd, sowohl in sd. Bzl., wie in erstarrendem Eg. normale Molekulargewichte zeigen. In erstarrendem Bzl. ist ersteres ebenfalls monomolekular, während letzteres teilweise in den dimolekularen Zustand übergeht. Dementsprechend nimmt die Intensität der grünen Färbung der Lsg. des m-Nitrosobenzaldehyds in Bzl. gegen den E. zu ab. Eine gleiche Lsg. der p-Verb. nimmt ebenfalls in der Färbung ab, was aber durch Herabsetzung der Löslichkeit bedingt wird, da sich gleichzeitig gelbe Kristalle ausscheiden. Die Molekulargewichtsbestst. zeigen, daſs die Nitrosobenzaldehyde in ihrem Verhalten dem Nitrosomesitylen gleichen, und zwar die m-Verb. mehr als die p-Verb. Über die Ursache des abweichenden Verhaltens der p-Verb. geben sie aber keine Aufklärung. Bei gesättigten Lsgg. der beiden Nitrosoverbb. in Ä. und in Eg. konnten weder beim Erhitzen zum Sieden, noch beim Abkühlen auf 0° Farbänderungen beobachtet werden. (Amer. Chem. J. **30**. 111—15. August. [25/4.] Nebraska. Univ. Place.)
ALEXANDER.

Robert Kahn, *Über die Bildung von Estersäuren.* Auf die Bemerkungen WEGSCHEIDERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1544; C. **1903**. I. 396) zur Abhandlung des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3857; C. **1903**. II. 153) erwidert dieser, daſs eine weitere theoretische Auseinandersetzung wenig Interesse bietet, weil dem zur Zeit vorliegenden, experimentellen Material eine entscheidende Bedeutung nicht beigemessen werden kann. Diese kann erst erwartet werden, wenn Verss. über die Einw. von AA. auf Anhydride solcher SS. vorliegen, deren schwächere Carboxylgruppe zugleich die sterisch behinderte ist (vgl. das folgende Ref.). Bezüglich der weiteren Ausführungen sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2531—34. 25/7. [13/7.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

Robert Kahn, *Über die Einwirkung von Alkoholen auf gemischte Anhydride.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Notwendigkeit, die Einw. von AA. auf Säureanhydride auch an Anhydriden solcher SS. zu studieren, deren schwächere Carboxylgruppe sterisch behindert, hat Vf. an anderer Stelle begründet (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3876; C. **1903**. I. 153 u. das vorhergehende Ref.). Da nun aber die Darst. derartiger an u. für sich schwer zugänglicher Verbb. auf besondere Schwierigkeiten stieſs, verfiel Vf. auf den Gedanken, das Versuchsmaterial aus 2 verschiedenen einbasischen SS. zu konstruieren, von der Ansicht ausgehend, daſs ein gemischtes Anhydrid der Formel I. in seinen allgemeinen Funktionen dem Anhydrid einer zweibasischen S. vergleichbar sei (R_p bedeutet ein positivierendes, R_n ein negativierendes Radikal). Die Existenzfähigkeit solcher Verbb. (I.) war von ROUSSET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 330) bestritten worden, durch Unterss. des Vfs. ist dieselbe jedoch auſser allem Zweifel. Als eine Komponente kam in allen Fällen Benzoesäure zur Anwendung; die gemischten Anhydride wurden durch Einw. von Benzoyl-

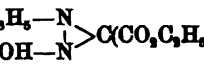




chlorid auf das K-Salz der anderen Komponente in äther. Suspension dargestellt; die Rk. erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur.

Bensoesäure-p-nitrobensoesäureanhydrid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; weifse Kristalle aus CS_2; F. 130°; wird durch A. in p-Nitrobenzoesäureester und Benzoesäure zerlegt; Benzoesäureester und p-Nitrobenzoesäure bilden sich nicht in wägbarer Menge. — *Bensoesäurecuminsäureanhydrid* liefert als Beispiel eines Anhydrids zweier SS. von wenig verschiedener Affinitätsgröfse bei der Einw. von A. alle 4 möglichen Prodd. — *Bensoesäuremesitylcarbonsäureanhydrid* als Beispiel eines Anhydrids einer sterisch behinderten und einer nicht behinderten S. wird durch A. unter B. von Mesitylcarbonsäureester und Benzoesäure zers.; Benzoesäureester u. Mesitylcarbonsäure konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. Da die Bestimmung der Affinitätskonstante der Mesitylcarbonsäure noch aussteht, lassen sich bestimmte Schlufsfolgerungen noch nicht ziehen. Falls aber die 3 Methylgruppen, ihrer allgemeinen, positivierenden Tendenz auch hier folgen, so kann das Ergebnis als eine Stütze der Auffassung des Vfs. angesehen werden, dafs bei der Anhydridveresterung vorwiegend die sterisch behinderte Carboxylgruppe alkyliert wird, auch wenn sie die schwächere ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2535—37. 25/7. [13/7.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

Richard Sydney Curtiss, *Über gewisse Substitutionsprodukte des Anilinomalonsäureäthylesters.* Vf. hat früher (Amer. Chem. J. **23**. 509; C. **1900**. II. 174) eine durch Einw. von salpetriger S. auf Anilidomalonsäureester entstehende Verb. beschrieben, die entweder als Phenyloxyazomalonsäureester (I.) oder als Nitrosoanilidomalonsäureester (II.) angesehen werden mufs. Die Verb. gibt (im Gegensatz zu der

I.  II. $C_6H_5—N(NO)—CH(CO_2C_2H_5)_2$

früheren Angabe) die LIEBERMANNsche Nitrosork. Da sich diese Verb. leicht unter Abgabe von N und Stickoxyden zers., wurden, in der Annahme, so zu stabileren Verbb. zu gelangen, die o-, m- und p-CH_3-Substitutionsprodd. derselben dargestellt; o-, m- und p-Toluidinomalonsäureester wurden aus Brommalonsäureester und den entsprechenden Toluidinen erhalten. Diese Ester sind schwache Basen, deren Salze mit starken Mineralsäuren durch W. zers. werden. Die freien Basen scheiden sich gewöhnlich als Öle aus. Bei Behandlung derselben mit salpetriger S. werden bernsteinfarbige, dicke Öle gebildet, die mit NaOH oder KOH gelbe Lagg. oder beständige gelbe, kristallinische Salze geben. Sie geben ebenfalls die LIEBERMANNsche Nitrosork. und werden durch $FeCl_3$-Lsg. langsam tief rot gefärbt. Vf. sieht diese Verbb. vorläufig als Nitrosamine an, doch soll die Frage der Konstitution (I. oder II.) später entschieden werden.

Experimenteller Teil. *o-Toluidinomalonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4NH \cdot CH \cdot (CO_2C_2H_5)_2$. B. 50 g Brommalonsäureester und 60 g o-Toluidin werden auf dem Wasserbade 1—2 Stdn. lang auf 100° erwärmt. Die Kristallmasse wird abfiltriert und unter Saugen mit Ä. gewaschen. Die äth. Lsg. wird mit etwas verd. HCl gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und das nach dem Verdunsten zurückbleibende Öl durch Überführen in das Hydrochlorid gereinigt. Letzteres wird durch Schütteln mit W. u. Ä. in die freie Base zurückverwandelt. Farbloses Öl, ll. in Bzl., Aceton, Chlf., Ä., A., Lg. Reduziert eine ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. langsam unter Spiegelbildung, alkal. $KMnO_4$-Lsg. wird sofort reduziert. Löst sich in konz. HCl und H_2SO_4 u. wird aus diesen Lagg. durch das gleiche Volumen W. wieder ausgefällt. Gibt mit konz. HNO_3 gelbes, in Ä. l., in W. unl. Prod. Beim Erhitzen zum Sieden wird unter Gasentw. eine hellgrüne, kristallinische Verb. gebildet, F. ca. 140°, l. in NaOH. Das Hydrochlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH(HCl) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht durch

Sättigen einer äth. Lsg. der Base mit trocknem HCl-Gas. Die dunkelrote Kristallmasse wird durch Dekantieren mit trocknem Toluol gereinigt. Rötlichweiße Kristalle, F. 87—90°, ll. in Aceton, Chlf.; l. in. A.; wl. in Ä., Toluol, Bzl., CCl_4. Wird durch W. sehr leicht in HCl und freie Base zerlegt. — *Nitroso-o-toluidinomalonsäureester*, $CH_3 \cdot C_6H_4N(NO) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. Darst. 4,1 g des Hydrochlorids werden mit 50 ccm W. und unter beständigem Schütteln in gut verschlossener Flasche allmählich mit einer Lsg. von 9,5 $NaNO_2$ in 25 ccm W. versetzt, wobei die Temperatur 15° nicht übersteigen darf. Das Gemisch wird nach $^3/_4$-stündigem Stehen mit Ä. extrahiert, die äth. Lsg. mit etwas Sodalsg. und wiederholt mit k. W. gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das zurückbleibende Öl läßt sich weder kristallisieren, noch destillieren, gibt aber wohldefinierte Alkalisalze (werden später beschrieben). Ll. in Chlf., CCl_4, Bzl., Aceton, Äthylacetat; l. in A. u. Ä.; wl. in Lg.; unl. in k., swl. in h. W. Analysiert wurde die aus dem Na-Salz durch CO_2 regenerierte Verb. — *m-Toluidinomalonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4NH \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. B. analog wie bei der o-Verb. Farblose Nadeln (aus Lg. oder absol. A.), F. 50,5—51°, geht bei 220—250° unter Gasentw. in eine neue kristallinische Substanz über. Ll. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl.; l. in A.; sll. in h., swl. in k. Lg. L. in konz. HCl u. wird durch W. als Öl wieder ausgefällt. Reduziert leicht alkal. $KMnO_4$-Lsg. und gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. Ag-Nd. Hydrochlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4NH(HCl) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, Rosetten weißer, silberglänzender Nadeln, F. 80—83°. — *Nitroso-m-toluidinomalonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4N(NO) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. B. 133 g des reinen gepulverten Esters werden mit einem Gemisch aus 2,5 g H_2SO_4 und 27 ccm W. versetzt u. unter gleichen Bedingungen, wie bei der o-Verb., eine Lsg. von 3,9 g $NaNO_2$ in 40 ccm W. zugesetzt. Rötlichgelbe Prismen (aus Lg.), F. 58—58,5°. Ll. in Bzl., Äthylacetat, Aceton, Eg., h. Lg.; wl. in k., ll. in w. Sodalsg. Geht beim Erhitzen auf 220° in eine Verb. F. 126—127° über, die in A. u. Ä. l. ist u. die Liebermannsche Nitrosork. nicht gibt. — *p-Toluidinomalonsäureäthylester* (vgl. Blank, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1815; C. **98**. I. 542). B. u. Verhalten analog wie bei den isomeren Verbb. — *Nitroso-p-toluidinomalonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4N(NO) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. B. 4,7 g fein gepulverter p-Toluidinomalonsäureester werden in etwas Ä. gelöst, mit einem Gemisch aus 0,95 g H_2SO_4 und 20 ccm W. versetzt und allmählich u. unter Schütteln eine Lsg. von 1,3 g $NaNO_2$ in 20 ccm W. zugesetzt. Grünlichgelbes Öl, das schwierig bei —15° zum Kristallisieren gebracht werden kann und dann kurze, monokline Prismen bildet. Ll. in Lg., Bzl., Ä., Chlf., A.; l. in CCl_4; unl. in k. W. Gibt mit konz. NaOH u. KOH gelbe Salze. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **30**. 133—44. August. [16/3.] Schenectady. N. Y. Union College.) Alexander.

Arthur Michael, *Zur Geschichte der Isozimtsäure.* Erwiderung auf die Angriffe Liebermanns (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1448; C. **1903**. I. 1409) betr. die Arbeit des Vfs. über Isozimtsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 900; C. **1903**. I. 1132). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2497—98. 25/7. [10/7.].) Hönigsberger.

Icilio Guareschi, *Hexasubstituierte 1,2-Dihydrophtalsäuren.* Vorläufige Mitteilung. Vf. hat synthetisch eine Reihe neuer *mono-* und *dialkylierter γ-Cyanvinylessigsäuren* (Formeln I., II. und III.) dargestellt, über die nähere Mitteilungen

I.	II.	III.
$(\alpha)\ (\beta)\ (\gamma)$	$(\alpha)\ (\beta)\ (\gamma)$	$(\alpha)\ (\beta)\ (\gamma)$
$COOH \cdot CH_2 \cdot C(R) : CHCN$	$COOH \cdot R'CH \cdot C(R) : CHCN$	$COOH \cdot RCH \cdot C(R') : CHCN$

folgen sollen. Von diesen SS. färben sich die β-Monoalkylsäuren der Formel I. mit $FeCl_3$ violett oder blau, die α,β-Dialkylsäuren dagegen geben unter vorüber-

gehender Färbung mit $FeCl_3$ einen kristallinischen, weifsen Nd., das Ferrisalz wird zu Ferrosalz reduziert, und es entstehen sehr beständige SS. der Formel IV., die sich von einem *Orthodihydrobensol* oder *Cyklohexadiën* der Formel V. ableiten. Die-

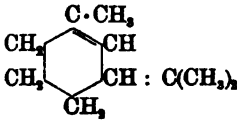
IV. $\begin{matrix} COOH\cdot C(R')\cdot C(R) : CCN \\ COOH\cdot C(R')\cdot C(R) : CCN \end{matrix}$ V. $\begin{matrix} H_2C—CH : CH \\ H_2C—CH : CH \end{matrix}$

selben sind danach als *1,2,3,6-Tetraalkyl-4,5-dicyan-o-dihydrophtalsäuren* zu bezeichnen, und bildet dieses Verf. eine einfache Methode zur Darst. von o-dihydroaromatischen Verbb. Benutzt wurden bisher zu diesen Synthesen α,β-Dialkyl-γ-cyanvinylessigsäuren der Formel II. (R = CH_3, R' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7 etc.), worüber weitere Mitteilungen vorbehalten bleiben. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **38**. 24/5.* [23/5.] Turin. K. Univ.; Sep. vom Vf. 4 SS.) ROTH.

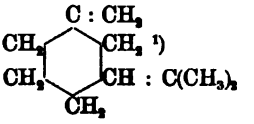
J. Kondakow u. **J. Schindelmeiser**, *Über einige Fenchylderivate* (vgl. J. pr. Chem. [2] **62**. 1; **65**. 201; C. **1900**. II. 675; **1902**. I. 1218; Chem.-Ztg. **25**. 131; C. **1901**. I. 628). Das feste *Fenchylchlorid* (l. c.) entsteht in besserer Ausbeute bei wiederholter Bearbeitung von Fenchylalkohol in PAe.-Lsg. mit PCl_5 bei einer Temperatur nicht über 0°. Dieses Chlorid, Kp_{11}. 81—82°, Kp_{16}. 83—84°, F. 75°, $[\alpha]_D$ = +17,88° und +15,39° (l = 1 dcm, t = 20° in alkoh. Lsg.), D^{20}_4. 0,814 und 0,844, ähnelt dem Chlorwasserstoffpinen und ist wie dieses beständig z. B. gegen starke alkoh. KOH. Von dieser wird es erst bei 180° in ein *Fenchen*, Kp. 154—161°, bezw. 159—161°, D^{21}_4. 0,8631, $[\alpha]_D$ = —9,65°, unter gleichzeitiger B. von *Fenchylalkohol*, Kp. 197—201°, $[\alpha]_D$ = —10,15° [und seines Esters (?)], übergeführt. Folglich entspricht dem beständigen Chlorid das hochsd. Fenchen, das sich in den Händen von WALLACH, GARDNER, COCKBERN, BERTRAM-HELLE u. BOUCHARDET, sowie in den niedrig sd. Fraktionen des Fenchens befand, die nach dem Verf. von BERTRAM und KONDAKOW Isofenchylderivate gaben. — Das reine optisch inaktive *Dichlorid*, F. 49—51°, gibt bei 5-stünd. Erhitzen mit alkoh. KOH bei 125° einen optisch inaktiven *KW-stoff* von Sylvestrengeruch, D^{21}_4. 0,8524, Kp. 181—184°, n_D = 1,47713, der mit Acetanhydrid u. H_2SO_4 die Carvestren- u. Sylvestrenrk., aber mehr ins Violette (statt Blau) gibt. Dieser an der Luft sich allmählich oxydierende (?) KW-stoff liefert mit starker HBr bei gewöhnlicher Temperatur ein unbeständiges *Dibromid*, $C_{10}H_{18}Br_2$, aus Bzl. oder Lg. optisch inaktive Kristalle, F. 59—60°. Letzteres ergab auf Zusatz eines Kristalls eines auf anderem Wege (s. u.) erhaltenen Dibromids anders aussehende Kristalle, rhombische Tafeln von etwas niederem F. (56,5°). — Dibromid aus dem Fenchylbromid. Dieses zum Einimpfen benutzte Dibromid, Kristalle zweierlei Art vom F. a) 49° und b) 52,5°, entsteht aus Fenchylbromid und starker HBr bei gewöhnlicher Temperatur. — Carvestren nach BAEYER. Vff. gingen, wie BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1915. 3485; **28**. 639. 1586; **29**. 3. 2796; **31**. 1401. 2067), vom *Carvon* aus, das sie aber aus dem *Chlorwasserstoffdihydrocarvon* darstellten. (Über die Konstanten dieser u. anderer Verbb. vgl. die untenstehende Tabelle.) Letzteres wurde mit HCl und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur in das *Chlorketon* umgewandelt, das mit alkoh. KOH ein *Carvon*, Kp_{13}. 100—102°, gab. Das aus diesem gewonnene *Oxim* wurde genau nach der Vorschrift von BAEYER zum *Carvylamin* reduziert, das erhaltene Amin zu *Carvestren* umgearbeitet (Ausbeute 10 g) und zur Reinigung mit HBr bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Dabei entstand ein flüssiges *Bromid*, Kp_{11}. 85 bis 138°, das mit alkoh. KOH bei 150° einen optisch inaktiven KW-stoff, D^{20}. 0,828, n_D = 1,4706, Kp. 169—176°, liefert, während der zurückgebliebene KW-stoff zum gröfsten Teil aus einem niedriger sd. KW-stoff besteht, der mit HBr ein flüssiges *Bromid*, Kp_{12}. 90—101°, bildet. Folglich besteht das nach dem BAEYERschen Verf. dargestellte Carvestren aus mindestens zwei KW-stoffen, und BAEYER selbst wird

ein solches KW-stoffgemenge, vielleicht mit gröſserem Gehalt von Carvestren, unter den Händen gehabt haben, wie Vff. aus den Angaben von BAEYERS (l. c.) folgern. Vff. nehmen für ihren KW-stoff folgenden Bau (Formeln I.—IV.) und für das Dichlorhydrat, aus welchem das Gemenge erhalten wurde, die entspr. Formel V. an:

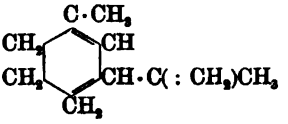
I.



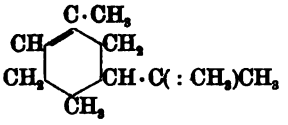
II.



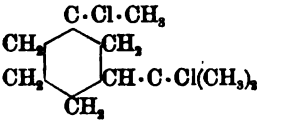
III.



IV.



V.



[1]) Die Bezeichnung Pseudoterpene rührt nicht von SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 717; C. **1901**. I. 942), wie Vff. berichtigend anführen, sondern von MARKOWNIKOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **24**. 159) her.

Diese verschiedenen Tatsachen bestätigten die früher von den Vffn. (l. c.) gezogenen Schluſsfolgerungen und gaben Anlaſs zu Unterss. über die verschiedene Auflösbarkeit der Diagonalbindung bei den verschiedenen Terpenverbb., über die weitere Mitteilungen folgen sollen.

	D^{20}.	Kp.	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
r-Carvon	0,954	—	—	+ 63,06°
Carvon	0,956	Kp_{13}. 100—102°	1,4478	+173,8°
Dihydrocarvon	0,926	221—223°	1,47168	— 17,97°
Chlorketon	1,026	Kp_{11}. 126—128°	1,47887	— 11,94°
Oxim	1,018	Kp_{13}. 130—132°	1,47955	—255,65°
Rohcarvestren	0,847	Kp_{13}. 177—186°	1,4851	— 52,73°

Aus *Borneol* und *Isoborneol* wurde dabei ein und dasselbe kristallinische, optisch inaktive *Dibromid*, Kp_{13}. 139—142°, erhalten, das mit alkoh. KOH einen optisch inaktiven *KW-stoff* mit charakteristischem Limonengeruch, D^{20}. 0,843—0,844, Kp. 173—179°, n_D = 1,47587, ergab. Die Leichtigkeit, mit der die Diagonalbindung bei den Terpenverbb. aufgelöst wird, ist sehr verschieden u. hängt von verschiedenen Faktoren ab. Am meisten befähigt dazu sind offenbar die Verbb., die einen Trimethylenring enthalten, wie *Thujon*, *Carvon* u. *Phellandrenderivate*, dann folgen die Verbb., welche die Tetramethylen-(Pinen)-gruppe, die Pentamethylengruppe u. s. w. enthalten. (J. pr. Chem. [2] **68**. 105—19. 15/7. [5/6. u. 14/6.] Dorpat. Pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH.

A. Tschirch und **L. Weil**, *Über den Gurjunbalsam*. Vff. haben zunächst verschiedene Gurjunbalsamsorten des Handels untersucht und auſserdem Verss. angestellt 1. mit HIRSCHSOHNS Neutralkörper aus Gurjunbalsam, 2. mit von TSCHIRCH in Java gesammeltem Gurjunbalsam von Dipterocarpus turbinatus, 3. mit Gurjuresinol aus der Sammlung des pharm. Inst. und 4. mit HIRSCHSOHNS Natriumsalzen aus Gurjunbalsam. — Die Unters. der Gurjunbalsamsorten des Handels hatte folgendes Ergebnis. In ihrem allgemeinen chemischen Verhalten zeigen die Gurjunbalsame Übereinstimmung mit den seither untersuchten Harzen und Balsamen, indem sie wie diese aus Gemischen von äth. Ölen, indifferenten Harzen, Harzsäuren und Bitterstoff bestehen. Der Hauptbestandteil bei dem Gurjunbalsam des Handels

ist jedenfalls das äth. Öl (80—82%), Kp. 255° (über $CaCl_2$ getrocknet), D^{15}. 0,912, neutral, optisch inaktiv, klar mischbar mit Ä., Chlf., PAe., trübt sich mit 96%ig. A. In zweiter Linie kommen die indifferenten Harzkörper, die Resene (16—18%) in Betracht. Der Gehalt an Harzsäuren beträgt nur etwa 3%. Durch Ausschütteln einer äth. Lsg. nach einander mit Ammonium und Natriumcarbonat können diese Harzsäuren in zwei Fraktionen getrennt werden; nur der in die Na_2CO_3-Lsg. übergehende Teil ist kristallinisch, während der gröfsere Teil, der von Ammoniumcarbonat aufgenommen wird, amorph ist. Wegen der sehr geringen Menge an S., die zudem schwer zu reinigen ist, konnte eine weitere Unters. derselben nicht ausgeführt werden. Das *Gurjoresen*, lichtempfindliches, amorphes Pulver, schm. unscharf bei 40—43° und zeigt die Zus. $C_{17}H_{26}O_2$. Die trockene Dest. des entölten Harzrohprod. lieferte an flüchtigen SS. Essigsäure und Ameisensäure, daneben aromatisch riechende, blau und grün gefärbte Öle.

Der HIRSCHSOHNsche Neutralkörper erwies sich bei näherer Unters. als ein Resinol (*Gurjuresinol*). Farblose Nadeln aus konz. alkoh. Lsg., grofse, breite, pyramidenförmige Kristalle aus verd., alkoh. Lsg., Blättchen aus absolutem A. oder einem Gemisch aus Äthyl- und Methylalkohol, feine Nadeln aus einer konz. Lg.-Lsg., derbere Nadeln aus niedrig sd. PAe., derbe Tafeln aus Aceton, unl. in Kalilauge und NH_3, F. 131—132°; enthält keine Methoxylgruppe. Sämtliche Lsgg. reagieren neutral; die 5%ig. alkoh. Lsg. ist optisch inaktiv. Die Kristalle gehören dem rhombischen System an (Unters. von HUGI). Zus.: $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}OH$. Acetylderivat, $C_{15}H_{25}O(C_2H_3O)$, Nädelchen aus Eg., F. 96°. Benzoylderivat, $C_{15}H_{25}O(COC_6H_5)$, Blättchen aus Ä.-A., F. 106—107°. Der HIRSCHSOHNsche Neutralkörper ist identisch mit KETOs *Capaivasäure* des Handels, MACHs *Metacholestol* und dem Gurjuresinol aus der Sammlung des pharm. Inst.; letzteres stammt ursprünglich aus der FLÜCKIGERschen Privatsammlung und entspricht dem kristallisierten *Gardschanharz* FLÜCKIGERs.

Der Gurjunbalsam von Dipterocarpus turbinatus enthielt ein ebenfalls kristallinisches Resinol, das *Gurjuturboresinol*, weifse Nadeln aus verd. A., F. 126 bis 129°, neutral, unl. in Kalilauge, optisch inaktiv, wahrscheinlich rhombischen Systems (HUGI); Zus.: $C_{20}H_{30}O_2$. Ist identisch mit der *Metakopaivasäure*-TROMMSDORF und Kopaivasäure-MERCK von BRIX.

Die HIRSCHSOHNschen Natriumsalze erwiesen sich als ein Gemisch des Neutralkörpers mit dem Na-Salz einer S., der *Gurjuresinolsäure*, $C_{16}H_{26}O_4$, weifse Blättchen aus einem Gemisch von 4—5 Tln. Ä. und je 1 Tl. Äthyl- und Methylalkohol, F. 254—255°, enthält keine Methoxylgruppe, ist optisch inaktiv. — Diese sich in den Bodensätzen einiger Gurjunbalsame findenden Gurjuresinole bilden, wie TSCHIRCH bereits hervorgehoben hat, zusammen mit dem Amyrin eine besondere Klasse der Resinole, die resenartigen Resinole, d. h. sie sind Harzalkohole, die in Alkalien unl. sind, obgleich sie eine Hydroxylgruppe enthalten. (Arch. der Pharm. **241**. 372—400. 31/7. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Jules Schmidlin, *Thermochemische Untersuchungen über die Farbstoffe, Rosanilin und Pararosanilin.* Vf. hat die Neutralisationswärmen des Rosanilins und Pararosanilins zu bestimmen gesucht und wegen der geringen Löslichkeit des Rosanilins und seiner Salze verd. SS. als Lösungsmittel benutzt. Er beobachtete, dafs aufser der Neutralisationswärme eine zweite thermische Erscheinung auftritt, die einen längeren Zeitraum umfafst, bald negativ, bald positiv ist, von einer Färbung oder Entfärbung begleitet wird und wahrscheinlich auf eine Wasseraufnahme, bezw. Wasserabspaltung zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 331—34. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

J. v. Braun, *Die Einwirkung von Bromcyan auf Benzylcyanid.* Trägt man in eine mit Na-Äthylat versetzte alkoh. Lsg. von Benzylcyanid Bromcyan in alkoh. Lsg. ein, so erfolgt unter Farbenänderung der Lsg. Abscheidung eines schwach rot gefärbten Körpers, der in W. zum Teil l. ist (die wss. Lsg. enthält neben NaBr wesentlich Cyannatrium). Der in W. unl. Teil zeigte nach dem Umkristallisieren aus A. oder Eg. die Zus. u. Eigenschaften des *Diphenylmaleïnsäurenitrils*, $C_{16}H_{10}N_2$; F. 160°; liefert durch Kochen mit Na-Äthylatlsg. Diphenylmaleïnsäureanhydrid. In der ursprünglich (von Cyannatrium etc. herrührenden) alkoh. Mutterlauge befindet sich ein dunkelbraunes, bromhaltiges Öl, welches sich wegen seines glatten Überganges in Diphenylmaleïnsäureanhydrid als *Brombenzylcyanid*, $C_6H_5CHBr \cdot CN$ (Remier, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1797), erwies. Die Einw. von Bromcyan auf Benzylcyanid erfolgt daher nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHNa \cdot CN + BrCN = C_6H_5CHBr \cdot CN + NaBr;$$

sekundär erleidet höchst wahrscheinlich das gebromte Benzylcyanid zum geringen Teil Umwandlung in Diphenylmaleïnsäurenitril. Ein analoger Ersatz eines H-Atoms durch Br mit Hilfe von Bromcyan ist bisher nur ein einziges Mal (vergl. Scholl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2416) bei der Einw. von Bromcyan auf Nitromethan beobachtet worden. Wahrscheinlich verläuft auch die von Nef (Liebigs Ann. **298**. 260; C. **98**. II. 1264) beobachtete B. von Dicyanfumarsäureester aus Cyanessigester und Bromcyan in 2 Phasen; in der ersten tritt analog der obigen Gleichung ein Br-Atom in die Methylengruppe. — Bromcyan vermag daher auf Methylengruppen mit beweglichen H-Atomen in dreierlei Weisen einzuwirken: oxydierend, cyanierend und bromierend. Die Bromierung scheint nach den bisherigen Erfahrungen da bevorzugt zu werden, wo sich in Nachbarschaft der Methylengruppe ein Phenylrest befindet. Desoxybenzoin liefert nämlich analog dem Benzylcyanid mit Bromcyan neben Cyannatrium ein ätherlösliches Öl, welches stark bromhaltig ist u. der Hauptsache nach wohl aus *Desylbromid* besteht; es konnte jedoch nicht in reinem Zustand erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2651—53. 25/7. [15/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) Hönigsberger.

Guido Bargellini, *Über die Dibromnaphtalsulfosäure.* Die in einer früheren Arbeit (vgl. L. Francesconi und Vf., Gaz. chim. ital. **32**. II. 73; C. **1902**. II. 898) erwähnte Br- und S-haltige Säure erwies sich als eine dreibasische *Dibromnaphtalsulfosäure* der Formel $C_{10}H_3(Br)_2(SO_3H)(COOH)_2$. Zu ihrer Darst. wurden 20 g Naphtalanhydrid in 200 g rauchender H_2SO_4 (D. 1,9) bei 70—80° erhitzt, allmählich im Verlaufe von 3 Stdn. mit 75 g Brom versetzt und zunächst 1 Stde. auf 100° u. dann 4 Stdn. bei 200° erhitzt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren in konz. HNO_3 und Essigester auf Zusatz von Ä. weiße Nadeln, F. 204—205°, l. in W., A., Essigsäure, Essigester, wl. in Ä. und Bzl., ll. in w. Alkalien und Alkalicarbonaten und in NH_3, ll. in konz. H_2SO_4 ohne Fluoreszenz. Bei einstünd. Erhitzen in äquimolekularen Mengen mit Resorcin bei 180—200° in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht ein Fluoresceïn, das in verd. NaOH-Lsg. mit dunkelroter Farbe und mit grüner Fluoreszenz l. ist. Ba-Salz, $(C_{12}H_3O_7Br_2S)_2Ba_3 + 8H_2O$, aus w. W. feine, weiße Nadeln, beginnt bei 120—130° das Kristallwasser zu verlieren und ist bei 260° wasserfrei. (L'Orosi **25**. 289—93. September 1902. Siena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth.

J. Aschan, *Untersuchung einiger vom Kap stammender Aloesorten.* I. Unters. der Aloe von Aloe ferox Miller. Zur Darst. des Aloins (*Feroxaloins*) erwies sich die Légersche Methode als nicht brauchbar, dagegen gelang es, nach dem Verf. von Schaefer das Aloin in reiner Form abzuscheiden. Eine wss. Aloelsg. wurde nach dem Erkalten mit 20%ig. NH_3 und einer $CaCl_2$-Lsg. versetzt und der

Nd. von Aloinkalk mit HCl wieder zerlegt. Hellgelbe Nadeln + 1 Mol. Kristallw., F. 142° (wasserfrei), ll. in W., A., Aceton, Eg., Pyridin, Mineralsäuren, verd. Alkalien und NH_3, unl. in Ä., Bzl., Chlf. und PAe. Analyse und Molekulargewichtsbest. (Siedepunktserhöhung in Acetonlsg.) stimmten auf die alte Formel $C_{16}H_{18}O_7$, nicht aber auf die neue LÉGERsche. Das Feroxaloin zeigte im allgemeinen die Rkk. des Capaloins, enthielt aber keine Methoxylgruppe. — Bei dem Vers., das Aloin nach dem Verf. von LÉGER durch Auflösen der Aloe in Methylalkohol und fraktioniertes Ausschütteln der Lsg. mit Chlf. darzustellen, erhielt Vf., wie bereits erwähnt, kein Aloin, sondern *Emodin*, $C_{15}H_{10}O_5$, F. 216°. — Das in Ä. teilweise l. Harz der Feroxaloe verhielt sich von den auf die gleiche Weise dargestellten Harzkörpern der Kap-, Natal- und Barbadosaloe ganz verschieden. Es lieferte bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 neben Feroxaloresinotannol, $C_{30}H_{18}O_6$, keine S. (Kampfersäure oder p-Cumarsäure), sondern Zucker und besitzt daher die Eigenschaften eines Glucosids. Das *Feroxaloresinotannol* bildete bei der Oxydation mittels HNO_3 Chrysaminsäure.

Unters. einer Aloe unbekannter Provenienz aus dem Kaplande. Diese Aloe gehört zum Typus der Natalaloe, gibt aber die BORNTRÄGERsche Rk. Die Darst. des Aloins (*Nataloins*) erfolgte nach der Methode von LÉGER; Analyse und Molekulargewichtsbest. stimmte auch hier besser auf die alte Formel $C_{16}H_{18}O_7$. Das Aloin zeigte die Rkk. des Nataloins und enthielt eine Methoxylgruppe. Das Harz lieferte bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 p-Cumarsäure und einen dem Resinotannol der Natal- und Barbadosaloe analogen Körper. Im Filtrat der Reinharzdarst. ließ sich Zucker nachweisen.

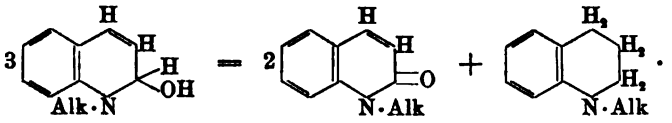
Es wurde ferner der Bodensatz von frischem Aloesaft aus Curaçao untersucht, in dem hellgelbe Kristalle sichtbar waren. Diese erwiesen sich als Emodin. (Arch. der Pharm. **241**. 340—57. 31/7. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Gustav Heller, *Über die Farbstoffnatur des Indigos*. Das Färben des Indigos wird in der Praxis so ausgeführt, daß die Gewebe in die Küpe getaucht, nach kurzer Zeit herausgenommen und der Farbstoff an der Luft entwickelt wird; diese Operation wird so oft wiederholt, bis der gewünschte Farbton erreicht ist. Es könnte hiernach scheinen, daß der Indigo nur mechanisch aufgefärbt würde. Das ist aber keineswegs der Fall; vielmehr wird das Indigweiß aus seinen Salzlsgg. von tierischen und pflanzlichen Geweben aufgenommen, auch ohne daß diese aus der Flotte entfernt und wieder eingetaucht werden, indem je nach der Konzentration der Küpe innerhalb einiger Stunden oder mehrerer Tage das Maximum der von der Konzentration der Lsg. abhängigen Menge assimilierbarer Indigweißsionen sich auf der Faser ansammelt.

Der Vf. hat in einer noch zu veröffentlichenden Weise Methylenindigo hergestellt. Dieser Körper gleicht äußerlich dem Indigo, doch zieht seine Leukoverb. langsamer auf, und es lassen sich auch keine Färbungen von derselben Tiefe, wie mit gleichprozentiger Indigoküpe herstellen. Auch die Methylenindigosulfosäuren ziehen kaum auf und färben nur schwach. Dem Methylenindigo gleich verhält sich Benzylidenindigo. Der Grund für dieses Verhalten kann nur in der Größe des Moleküls zu suchen sein, da der dem Methylenindigo konstitutionell nahestehende Methylindigo sich wie Indigo verhält. (Z. f. Farben- und Textilchemie **2**. 309—10. 15/8. Erlangen. Univ.-Lab.) PRAGER.

Hermann Decker, *Über einige Ammoniumverbindungen. Einwirkung von Alkalien auf die Oxydihydrobasen*. (14. Mitteilung.) Die Unters. der flüchtigen Hydrobasen, die aus Methylchinoliniumsalzen durch Einw. von Alkalien entstehen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1215; C. **1903**. I. 1417), hat ergeben, daß hier entgegen der früheren Annahme (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2589; C. **1902**. II. 599) nicht

Methyldihydrochinolin gebildet wird, sondern das bekannte von HOFFMANN und KOENIGS dargestellte *N-Methyltetrahydrochinolin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 732). Die Zers. der aus quartären Alkylchinoliniumsalzen primär entstehenden Oxydihydrobasen durch weitere Einw. von Alkalien vollzieht sich demnach in folgender Weise:



Zersetzung von Chinolinjodmethylat (mit **Oskar Eliasberg**). Die Bedingungen gegenüber der früheren Vorschrift (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1218) wurden insofern etwas geändert, als NaOH in stärkerer Konzentration angewandt und unter Zusatz von A. gearbeitet wurde. Der die 4 entstandenen Basen überführende Wasserdampf wurde in erwärmte HCl geleitet. Die salzsaure Lsg., welche das Chinolin, die Hydrobase, die Carbinolbase und geringe Mengen des Methylchinolons enthält, wurde mit Soda versetzt und mit Bzl. ausgeschüttelt. Die Bzl.-Lsg. wurde mit Pikrinsäure versetzt. Es fällt sofort Chinolinpikrat, während das *Kairolinpikrat* (*n-Methyltetrahydrochinolinpikrat*) erst nach 24 Stdn. aus der Mutterlauge sich ausscheidet. Der F. der Verb. wurde bei 144,5° gefunden; die bisherige Literaturangabe über den F. lautet 122—125°. Trotz dieser Verschiedenheit ist die Identität der Verbb. aufser allem Zweifel. Die aus dem Pikrat gewonnene Base (Kairolin) siedete genau bei 245,5—247° unter 724 mm, gab stimmende Analysenzahlen und die für Kairolin charakteristischen Rkk. mit Nitrit und $FeCl_3$. Zur weiteren Identifizierung haben Vff. synthetisches Kairolinpikrat dargestellt u. mit ihrem Prod. in allen Einzelheiten identisch gefunden. — Im Anhang geben die Vff. eine genaue Löslichkeitstabelle für die Pikrate des Chinolins, N-Methylchinolimins, Kairolins und N-Methylkairoliniumins.

Die Darstellung des Chinolinjodäthylates (mit **Waçlaw Wisloçki**) durch NaOH verläuft analog der des Methylats unter B. von *N-Äthyltetrahydrochinolin*. Die Trennung von Chinolin erfolgte hier ebenfalls durch Pikrinsäure. Pikrat, $C_{17}H_{16}O_7N_4$; F. 117—118°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2568—72. 25/7. [13/7.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

C. Paal und **Carl Koch**, *Über Pyridazinderivate. III. Dimethylpyridazindicarbonsäureester*. Im Anschlusse an eine Mitteilung von PAAL und UBBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 497; C. **1903**. I. 653) geben die Vff. für die in der Überschrift genannte Verb. eine neue Darstellungsvorschrift, wonach dieselbe in quantitativer Ausbeute und reiner Form aus 3,6-Dimethyl-4,5-dihydropyridazin-4,5-dicarbonsäureester erhalten werden kann. Man löst den Ester in 2 Tln. Eg. und trägt etwas mehr als die berechnete Menge Na-Nitrit ein. Die Oxydation ist in wenigen Min. beendet. Der F. des isolierten *Dimethylpyridazincarbonsäureesters*, $C_{12}H_{16}O_4N_2$, wurde bei 22°, der Erstarrungspunkt bei 21° gefunden. Kp. 275° unter erheblicher Zers. Kp_{22}. 200° unter geringer Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2538—39. 25/7. [14/7.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

Lodovico Beccari, *Untersuchungen über die Cholsäure*. Zu ihrer Darst. wurde Ochsengalle, gemengt mit gewaschenem Sand und mit Tierkohle, zur Trockne verdampft, der grob gepulverte Rückstand mit sd. 95%igem A. erschöpft, die zur Trockne verdampfte alkoh. Lsg. mit Barythydrat gekocht, filtriert, mit CO_2 von überschüssigem Baryt befreit, mit HCl angesäuert und wiederholt aus konz. A. umkristallisiert. Tetraedrische oder oktaedrische farblose Krystalle, $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$, F. 197°, die ihren Kristallalkohol, der auch direkt nachgewiesen wurde, bei

110—115° verloren. Hiermit stimmt Vf. mit den Angaben von STRECKER, sowie von MYLIUS überein, ebenso auch hinsichtlich der wasserhaltigen Modifikation $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$, die sich am besten ohne Veränderung entwässern läfst, wenn man sie 2—4 Stdn. bei 115° unter 600 mm Druck erwärmt. Vf. beweist die absolute Identität der beiden verschieden kristallisierenden Modifikationen; die wasserfreie Form, $C_{24}H_{40}O_5$, kleine, hexagonale Prismen, liefs sich entgegen MYLIUS nur rein erhalten, wenn man eine gesättigte wss. sd. Lsg. direkt mit der Flamme verdampft. Das Molekulargewicht der bei 120° getrockneten Cholsäure wurde ebullioskopisch zu 407 (in Aceton), bezw. 425 (in A.) (Theorie 408) bestimmt. Bei vorsichtiger Einw. von Bromw. auf die trockene, fein verteilte Cholsäure entsteht ein Br-Derivat, $C_{18}H_{25}O_3Br$, aus A. oder Ä. kleine, farbl., prismatische Kristalle, gegen 130° unter Zers. schm., unl. in W., l. in Alkalicarbonaten, mit diesen, sowie mit Alkalien sich zers. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **38**. 14/6.* 1903. [Nov. 1902.] Turin. Chem.-pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Lab.; Sep. vom Vf. 14 SS.) ROTH.

Physiologische Chemie.

L. Lindet, *Die Kohlehydrate der Gerste und ihre Umwandlungen im Verlauf der Keimung.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 830—38. 5/8. — C. **1903**. II. 582.) DÜSTERBEHN.

S. Posternak, *Über die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung der phosphoorganischen Reservesubstanz der Chlorophyllpflanzen.* Die der phosphoorganischen Reservesubstanz der Chlorophyllpflanzen (S. 673) zu Grunde liegende, freie S. ist eine gelbe, dickliche Fl. von saurem Geschmack, l. in W. in allen Verhältnissen, zl. in absolut. A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. und Eg., erstarrt bei —20° noch nicht, bräunt sich beim Erhitzen und scheidet bei 125° in W. unl. Flocken ab. Die wss. Lsg., mit Alkalilauge in Ggw. von Methylorange oder Phenolphtaleïn neutralisiert, liefert beim Eindampfen firnisartige Salze. Durch Metallsalze wird die S. wie Phosphorsäure gefällt, aufserdem auch durch $FeCl_3$, wenn die Lsg. der S. nicht zu verd. ist. $AgNO_3$ erzeugt mit der Lsg. des neutralen Na-Salzes einen weifsen Nd. Die Mg-, Ca-, Ba- u. Sr-Fällungen sind amorph u. in Mineralsäuren ll.; in Essigsäure ist der erstere Nd. ll., der zweite wl., der dritte und vierte fast unl. Die Lsgg. der Mg- und Ca-Ndd. in Essigsäure koagulieren beim Erhitzen u. werden beim Erkalten wieder klar. Molybdänlsg. fällt wss. Lsgg. von weniger als 1% S. in der Kälte nicht; in der Hitze erscheint der bekannte Phosphatnd., in konz. Lsgg. in der Kälte ein weifser, in W. sll., in HNO_3 (D. 1,2) unl. Nd. Die Lsgg. der Na-Salze besitzen die Eigenschaft, neutrale, in W. unl. Mg-, Ca- u. Mn-Salze in beträchtlicher Menge zu lösen; aus einer derartigen Lsg. kristallisiert, wenn die Gesamtkonzentration 5% nicht übersteigt, ein Ca-Na-Doppelsalz von der Zus. $2C_2H_4P_2O_9Na_4 + C_2H_4P_2O_9Ca_2 + 8H_2O$ in feinen Nadeln aus. Die S. fällt sämtliche saure und neutrale Lsgg. von tierischem oder pflanzlichem Eiweifs, so auch fl. Eiereiweifs und Blutserum. Die Ndd. mit Albumosen sind in verd. SS. und Alkalien und in Neutralsalzlsgg. in der Kälte, in W. selbst in der Siedehitze ll. Die Zus. der — mindestens vierbasischen — S. entspricht der Formel $C_2H_8O_9P_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 337—39. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

Eug. Charabot und **G. Laloue**, *Verteilung einiger organischer Substanzen im Geranium.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 298.) Nachzutragen sind die Eigenschaften des Gesamtöles (Gemisch des auf dem W. schwimmenden und des im W. gel. Öles): D^{15}. 0,8971, $[\alpha]_D$ = —10,06°, Säurezahl (Neutralisations-

koeffizient): 42, Esterzahl (Verseifungskoeffizient): 15, Ester (Geranyltiglat): 6,3%, Gesamt-A. ($C_{10}H_{20}O$): 71,8%, Rhodinol: 36,3%, Geraniol (Differenz): 35,5%, Zus. des alkoh. Anteils: 50,5% Rhodinol, 49,5% Geraniol. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 838—41. 5/8.) DÜSTERBEHN.

H. Wefers-Bettink und **A. W. van der Haar**, *Untersuchung eines Pfeilgiftes der Dajaks aus Ost-Borneo.* (Vgl. S. 125.) In einem aus ziemlich harten, braunschwarzen, harzartigen Stücken bestehenden Pfeilgift der Dajaks, dessen Stammpflanze nicht angegeben war, wurden Antiarin, Upain, geringe Mengen von Strychnin und ferner ein physiologisch unwirksamer Eiweifsstoff, Spuren von Salzsäure und Oxalsäure und Ester der Zimtsäure aufgefunden; das Gift bestand hiernach in der Hauptsache aus dem eingetrockneten Milchsaft von Antiaris toxicaria und zu einem geringen Teil aus Bestandteilen einer Strychnosart. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 661—64. 15/8. Utrecht. Chem.-pharm. Lab.) HENLE.

A. Kanger, *Betrachtungen über das Erikolin.* ROCHLEDER u. SCHWARZ haben (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **9**. 308) aus den Blättern von Ledum palustre ein Erikolin genanntes Glucosid isoliert, das später von THAL (Inaug.-Dissert. Dorpat. 1883) weiter untersucht worden ist. Die Angaben über die Zus. des Erikolins weichen aber so stark voneinander ab, dafs den Unterss. keinesfalls ein einheitlicher Körper zu Grunde gelegen haben kann. Vf. hat auf verschiedene Weise das Erikolin zu isolieren versucht, kommt aber zu dem Ergebnis, dafs von einem chemischen Individium Erikolin nicht gesprochen werden kann, sich vielmehr in vielen Ericaceen glucosidähnliche harzartige Körper wechselnder Zus. vorfinden. (Chem.-Ztg. **27**. 794—96. 12/8.) WOY.

J. J. Pontag, *Untersuchung des russischen Rauchtabaks und des Cigarettenrauches.* In Rufsland liefert Nicotiana rustica drei Sorten Rauchtabak gewöhnlicher Qualität: Machorka, Bakun und Schwizent, welche kurz als Machorkasorten bezeichnet werden. Nicotiana tabacum gibt den gelben Cigarettentabak. Vf. hat 16 Proben Machorka und 64 Proben gelben Tabak des Handels untersucht. Die Tabake hatten meist 5% W., 2,01—4,00% Gesamt-N, die Machorkasorten stets über 3,00%, 0,44—3,99% Nikotin, im Mittel 2%. Die Stärke des Tabaks ist von seinem Nikotingehalt abhängig. Je stärker der Tabak, desto gröfser sein Nikotingehalt. Die Best. geschah nach KELLER (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 145; C. **98**. II. 388). Der NH_3-Gehalt war 0,07—0,61%. Im Mittel enthielten die Machorkasorten am meisten NH_3. Die NH_3-Menge verringerte sich in dem Mafse, als sich die Qualität der Sorten verbesserte. Nikotin und NH_3 gehen meist parallel. Der N_2O_5-Gehalt war 0,11—1,87%. Die Machorkasorten enthielten wieder am meisten N_2O_5, glimmten trotzdem schlecht, so dafs Vf. der N_2O_5 keinen besonderen Einfluſs auf die Glimmfähigkeit zuschreibt. Grofse Mengen von Chloriden beeinträchtigen die Verglimmbarkeit des Tabaks.

In Ä. l. Stoffe wurden 2,78—9,77% gefunden. Es ist wahrscheinlich, dafs der mehr oder minder angenehme Geruch besseren Tabaks durch einen höheren Gehalt von in Ä. l. harzigen Stoffen bedingt wird. Die Machorkasorten hatten 45—52% in W. l. Stoffe, der gelbe Tabak 46—56%. Hiernach scheinen die Tabake nicht ausgelaugt zu sein. Die Machorkasorten hatten im Mittel 26,9% Asche. Die gelben Tabake hatten in steigender Qualität in drei Klassen geteilt 20,8—18,1—16,2% Asche. Hiernach würde entgegen der bisherigen Annahme gerade aschenärmerer Tabak besser glimmen. Es bestätigte sich dagegen, dafs Sulfate u. Phosphate die Glimmfähigkeit vermindern. 15 Proben gelber Tabake hatten 1,13—4,36% Sand, 13,73 bis 18,47% sandfreie Asche, 0,22—0,53% Fe_2O_3, 4,69—6,74% CaO, 0,72—1,65%

MgO, 4,27—5,90% Alkalien als Chloride bestimmt, 0,45—0,96% SO_3, 0,32—0,60% P_2O_5, 0,30—0,94% SiO_2.

Ferner hat Vf. den Rauch der aus gelbem Tabak hergestellten Cigaretten untersucht und hierbei die Methode von THOMS (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**. 19; C. **1900**. I. 826) benutzt. Die Pyridinbasen werden durch Dest. in essigsaurer Lsg. übergetrieben. Das im Kolben zurückgebliebene NH_3 und Nikotin werden durch Kaliumwismutjodid getrennt, letzteres nach KRAUT (Arch. der Pharm. **235**. 125) hergestellt. Dieses Verf. zur Trennung des Nikotins von den anderen Stoffen müsse als vorzüglich bezeichnet werden. Beim Verrauchen von Cigaretten werden etwa 30% des Nikotins zerstört. Die in den Cigarettenrauch gelangende Menge Nikotin ist von der Länge des Mundstücks abhängig und nimmt mit dessen Länge ab. Für 100 g Tabak als Cigaretten von 7 mm Durchmesser, 4 cm Tabaklänge, 5—8 cm Mundstücklänge u. 0,5 g Tabakgewicht pro Cigarette geraucht, wurden gefunden: Nikotingehalt 2,375%, in den Mundstücken 0,528% Nikotin, durch das Rauchen zerstört 0,682%. Im Rauche wurden bestimmt 1,162% Nikotin, 0,361% NH_3, 0,146% Pyridin, 0,008% Blausäure, 4124 ccm CO. Ein Raucher von 20 Cigaretten zieht neben H_2S, giftigen Prodd., gröfsere Mengen CO_2 hiernach 0,090 g Nikotin, 0,011 g Pyridinbasen, 0,032 g NH_3, 0,0006 g Blausäure, 360 ccm CO ein. Die Schädlichkeit des Rauchens kann angesichts dessen nicht bestritten werden. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 673—91. 1/8. Dorpat. Hyg. Inst. d. Kais. Univ. Jurjew. Vorsteher CHLOPIN.) WOY.

Emile Godlewski, *Zur Kenntnis der Eiweifsbildung in den Pflanzen.* Nach einer kritischen Würdigung der seit seiner letzten hierauf bezüglichen Publikation (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1897**. 104; C. **98**. I. 260) erschienenen einschlägigen Arbeiten berichtet Vf. über eine Reihe weiterer Verss. mit Weizen- und Gerstenkeimpflanzen, die teils in nitrathaltigen, teils in N-freien Nährlsgg. im Dunklen oder am Licht in CO_2-freier Luft gezogen wurden, und in denen hierauf der N in seinen verschiedenen Formen bestimmt wurde. Auf Grund dieser Verss. gelangt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Wie bei den Pilzen kann auch bei höheren Pflanzen N-Assimilation aus Nitraten und Eiweifssynthese auf Kosten dieses assimilierten N und der Spaltungsprodd. der Proteïnstoffe stattfinden. — 2. Beide Prozesse, die bei den Pilzen vom Licht ganz unabhängig sind, werden bei den höheren Pflanzen durch das Licht stark beeinflufst, da sie nur bei Lichtwirkung in ausgiebigem Mafse vor sich gehen. — 3. Die Begünstigung der Eiweifssynthese durch das Licht bezieht sich sowohl auf die B. von Eiweifs aus den Nitraten wie auf die Regeneration der Eiweifsstoffe aus ihren Spaltungsprodd. — 4. N-Assimilation u. Eiweifssynthese werden durch das Licht teils indirekt durch Herbeiführung der CO_2-Assimilation u. B. des nötigen Baumaterials teils direkt durch Lieferung der für beide Vorgänge nötigen Energie begünstigt. — 5. Finden diese Prozesse ohne Mitwirkung des Lichts statt, so wird die nötige Energie durch die beim Stoffwechsel, bezw. bei der Atmung frei werdenden Kräfte geliefert. — 6. Die Unabhängigkeit dieser Vorgänge vom Licht bei den Pilzen erklärt sich durch den hier relativ starken Stoffwechsel, der ihnen mehr chemische Energie zuführt, als es bei den höheren Pflanzen der Fall ist. — 7. Bei höheren Pflanzen findet ausgiebigere Eiweifssynthese im Dunkeln nur dann statt, wenn den betreffenden Zellen N-freie, im Stoffwechsel begriffene, plastische Stoffe (Zucker) reichlich zu Gebote stehen, also ihre Lebensbedingungen sich denen der Pilze nähern. — 8. Unter den nicht eiweifsartigen N-Verbb., die in den dreiwöchentlichen Keimpflänzchen auftreten, sind Aminosäureamide (hauptsächlich Asparagin) am reichlichsten vertreten. Die Aminosäuren und die mit Phosphorwolframsäure fällbaren Verbb. sind in wechselnder und meistens geringer Menge vorhanden. Aufserdem finden sich in wechselnder, ziemlich bedeutender

Menge noch andere zu keiner dieser 3 Gruppen gehörige N-Verbb. — 9. Im Einklang mit noch nicht veröffentlichten Unterss. von KOSIŃSKY zeigte sich auch hier, daſs bei N-Mangel die Wurzelbildung gegenüber der Sproſsbildung bevorzugt wird, so daſs der Eindruck erweckt wird, als wenn die Pflanze durch stärkere Wurzelentw. den N des Substrats besser auszunützen strebt. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1903**. 313—80. [6/6.*].) MACH.

Armand Gautier, *Kommt Arsen in allen Organen des Tierkörpers vor?* Vf. hatte früher nachgewiesen, daſs das As nicht nur ein Bestandteil des Tierkörpers sei, sondern auch daſs es besonders in einzelnen Organen sich ablagert, in anderen aber wieder nicht vorhanden zu sein scheint (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 929; **130**. 284; **134**. 1394; **135**. 812; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 135. 843. 1030; C. **1900**. I. 210. 225. 353. 675. 1134; II. 588; **1902**. II. 290. 1433. 1515). Vf. erörtert in vorliegender Abhandlung die Fehlerquellen, welche einerseits bei der quantitativen Best. des As durch die angewandten Reagenzien, andererseits durch Verluste bei Zerstörung der organ. Stoffe u. a. mit unterlaufen können. Wenn man mit den nötigen Vorsichtsmaſsregeln, namentlich unter Beachtung der vom Vf. u. BERTRAND angegebenen, arbeitet, sind die Resultate sehr gute und die Mehrbefunde an As ganz auſserordentlich gering (z. B. für 100 g Muskelfleisch höchstens —0,02 mg und durch die Reagenzien —0,0011 mg). Unter Berücksichtigung dieser Fehler in der quantitativen Best. läſst sich die Frage beantworten, ob die Spuren von As, die man in gewissen Organen findet, bereits daselbst vorhanden waren oder nicht. Nach Anbringung der entsprechenden Korrekturen ergibt es sich, daſs As in geringen Spuren selbst im Fleische der Säugetiere vorhanden ist, ebenso im Fischfleisch. Vf. geht dann auf die Arbeit von A. BERTRAND (Ann. Chim. Phys. [7] **28**. 242; C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1083; C. **1902**. II. 1218; **1903**. I. 886. 1314) ein und weist dessen gegen seine Unterss. gemachten Einwände zurück. Darnach glaubt Vf. seine in den citierten Arbeiten aufgestellte Ansicht aufrecht erhalten zu müssen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 295—301. [3/8.*].) PROSKAUER.

Gabriel Bertrand, *Über das Vorkommen von Arsen in den Vogeleiern.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1903**. I. 1314.) Nachzutragen ist folgendes: Vf. fand wie im Hühnerei, so auch im Gänse- und Entenei As, jedoch enthielt das Gänseei (150 g) nicht mehr As ($^1/_{300}$ mg), als das Hühnerei, das Entenei (75 g) sogar noch weniger ($^1/_{500}$ mg). Die Verteilung des As im Ei ist bei allen dreien die gleiche. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 790—94. 5/8.) DÜSTERBEHN.

H. Labbé, *Natur und Schätzung der alkalischen Reaktion des Blutes.* Nach der allgemeinen Ansicht käme dem Blute in Wirklichkeit eine saure Rk. zu; seine Alkalität beruhe nur auf der Ggw. bemerkenswerter Mengen von Mineralsalzen mit vielbasischen SS., insbesondere von Phosphaten und Carbonaten. Die Alkalidicarbonate, die einzigen, welche im Blute bestehen können, sind den Farbstoffindikatoren gegenüber neutral. Die Phosphate haben auf die Alkalität des Blutes weder einen ausschlieſslichen, noch vorwiegenden Einfluſs; es sind vielmehr ammoniakalische oder alkaloidische Basen, welche den Hauptanteil an der Alkalität nehmen; erst neben diesen kommen die Diphosphate in Betracht. Beide Faktoren lassen sich leicht von einander trennen. Wenn man zu 2 ccm frisches Serum, das mit 2 ccm dest. W. verd. ist, tropfenweise eine Lsg. von $^1/_{100}$-n. H_2SO_4 zusetzt, bis Lakmuspapier nicht mehr beeinfluſst wird, so erhält man einen Maſsstab für die Gesamtalkalität. Dann werden 2 ccm desselben Serums in der Kälte mit einer konz. $BaCl_2$-Lsg. gefällt u. die Fl. mit H_2SO_4 von neuem titriert. Die hierbei erhaltene Zahl entspricht der durch Basen hervorgebrachten Alkalität, und diese von der

Gesamtalkalität abgezogen, gibt erst die von den Phosphaten herrührende Alkalität. Nach zahlreichen Bestimmungen betrug die Gesamtalkalität (in ccm $^1/_{100}$-n. H_2SO_4 ausgedrückt) für 1 ccm Serum 3,65 ccm im Mittel, die Phosphatalkalität durchschnittlich 0,9 ccm u. die durch Basen hervorgerufene daher 2,75 ccm. Zu den Basen dieser Art gehören wahrscheinlich Alkaloide oder Leukomaine, wie Guanidin, Kreatinin; NH_3 selbst scheint an der Rk. nicht beteiligt zu sein. Nach vergleichenden Bestimmungen handelt es sich im Blute annähernd um eine Phosphatalkalität, die 1,16‰ Diphosphat entspricht (als Na_2HPO_4 berechnet); die durch Basen bewirkte Alkalität würde, auf NH_3 bezogen, 0,46‰ NH_3 entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 384—85. [10/8.*].) PROSKAUER.

A. Falloise, *Über das Vorhandensein des hämolytischen Alexins im Blutplasma.* Blutplasma und Lymphe, die nach Injektion von Propepton gewonnen werden, haben hämolytische Eigenschaften unter der Bedingung, daſs die injizierte Menge nicht zu groſs ist, und daſs man das Blut erst genügend lange noch der Injektion entnimmt. Das hämolytische Vermögen der Plasmen erreicht, bezw. überholt selbst dasjenige der entsprechenden Sera; erstere enthalten also hämolytisches Alexin. Ohne auf die Einzelheiten der Verss. einzugehen, die auch an gröſseren Tieren unter den verschiedensten Verhältnissen angestellt wurden, kann man das Resultat der Arbeit dahin zusammenfassen, daſs das Blut aller untersuchten Tiere, auch dasjenige, welchem keine fremde Substanz einverleibt wurde, ein Plasma lieferte, das alexinhaltig war. Das Alexin wird im zirkulierenden Blute durch die Leukocyten ausgeschieden, ein Vorgang, der auf den Mechanismus der Immunität nicht ohne Einfluſs sein kann. Das Venenplasma vom Hunde, wo die Leukocyten in das Innere der Gefäſse selbst eingedrungen, ohne irgend eine Veränderung zu erfahren, sowie das Blutplasma vom Vogel, wo die spontane Koagulation wegen der Abwesenheit des Fibrinfermentes unmöglich ist, sind für diese Ansicht besonders beachtenswert. Vf. konnte auſserdem zeigen, daſs die Koagulation sowohl des Blutes, als dessen Plasmas das Verbleiben eines mehr oder minder groſsen Anteils von hämolytischem Alexin im Blutklumpen zur Folge hat, und daſs dasselbe wahrscheinlich dem fibrinösen Gewebe anhängt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 521—96. 15/8. [6/6.*] Physiol. Inst. Univ. Lüttich.) PROSKAUER.

Ch. Porcher, *Über den Zucker der Büffelmilch.* PAPPEL und RICHMOND (J. Chem. Soc. London **57**. 754; C. **90**. II. 523) haben angegeben, daſs der Zucker der Büffelmilch nicht Laktose, sondern ein besonderer Zucker sei, den sie TEWFIK PASCHA zu Ehren *Tewfikose* nannten. Vf. hat Büffelmilch aus Italien, Ägypten u. Annam untersucht und in allen Fällen den Zucker dieser Milch als *Laktose* identifiziert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 828—30. 5/8. Lyon. Chem. Lab. d. Veterinärschule.) DÜSTERBEHN.

Philipp Eisenberg, *Über die Bindungsverhältnisse zwischen Toxin und Antitoxin.* Von VOLK und dem Vf. (Z. Hyg. **40**. 155) ist für die Reaktion zwischen Agglutinin und agglutinierbarer Substanz auf Grund quantitativer Untersuchungen festgestellt worden, daſs die quantitativen Bindungseffekte von der relativen Konzentration beider reagierenden Substanzen bedingt werden, sowie ferner, daſs bei jeder solchen Rk. neben dem Reaktionsprod. ungebundene Überschüsse beider reagierenden Substanzen zurückbleiben, die nur, falls sie sehr gering ausfallen, eine vollkommene Absorption vortäuschen können. Vom Vf. lieſs sich später ermitteln (Anz. Akad. Wiss. Krakau, Mai 1902), daſs für die spezifischen Präzipitationsvorgänge, für die Vesuvinagglutination der Bakterien und für die Eiweiſsfällung durch Pikrinsäure die gleichen Bindungsgesetze gelten. Aus den Unterss. von

Pfeiffer und Friedberger, London, Ransom, Schur über die Immunkörper u. Lysine, von Heidenhain über die Bindung von Farbsäuren durch Eiweifs mufs man schliefsen, dafs dieselben Gesetze für die Bindung von Toxin und Antitoxin existieren. Die letztere läfst sich auf das allgemeine chemische Gesetz für reversible Rkk. von Guldberg u. Waage zurückführen. Es bleiben beim Zusammenbringen von Toxin und Antitoxin in gewissen Mengen neben dem Reaktionsprod. der vollkommen neutralen Verb. ungebundene Überschüsse beider Substanzen in wechselnder Menge übrig, die einander nicht mehr beeinflussen. Vf. sucht diesen Satz eingehender zu beweisen durch Anführung von vorliegenden Verss. mit Diphtherietoxin und -antitoxingemischen und dergleichen. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1903**. 260—67.) Proskauer.

Hans Sachs, *Die Cytotoxine des Blutserums.* Vf. stellt die Erfahrungen zusammen, welche man über die nicht zu den Hämolysinen und Bakteriolysinen gehörigen Cytotoxine gemacht hat, und streift kurz das grofse im wesentlichen beim Studium der Hämolysine gewonnene Tatsachenmaterial über die Konstitution und Wirkungsweise der Cytotoxine. Speziell wird berichtet über das Hepatotoxin, Nephrotoxin, über Synzytiolysine (Toxine der Plazentargewebe), Toxine und Antitoxine der Nebenniere, Neurotoxine und Leukotoxine. Der Arbeit ist eine ausführliche Literaturzusammenstellung beigegeben. (Biol. Centr.-Bl. **1**. 573—78. 613 bis 618. 653—56. 693—98. Inst. f. exper. Med. Frankfrut a/M.) Proskauer.

Stanislas Dobrowolski, *Über Cytotoxine der Plazenta.* Emulsionen von menschlichen oder tierischen Plazenten anderen Tieren in mäfsigen Dosen subkutan oder intraperitoneal injiziert, erwiesen sich als unschädlich. Vf. gibt ferner Vorschriften für die Gewinnung eines heterotoxischen Plazentaserums an, welches die Schwangerschaft unterbricht und auch nach anderer Richtung nicht wirkungslos ist. Gröfsere Mengen dieses Serums sind tödlich; das auf 60° erhitzte Serum verliert sehr viele von seinen toxischen Eigenschaften. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1903**. 256—60.) Proskauer.

C. M. Belli, *Die Ernährung ohne Salz und ihre Wirkung auf den Organismus, speziell auf die Assimilation der Nahrungsmittel und auf den Stickstoffwechsel des Menschen.* Die Versuche, welche Vf. an sich selbst anstellte, führen ihn zu dem Schlusse, dafs die mangelhafte Aufnahme von NaCl keinerlei Abänderung in den Verdauungsfunktionen oder in der Assimilation der Nährmittel hervorruft; sie erweist nur einen begrenzten, aber deutlichen Einfluſs auf den N-Stoffwechsel, welcher eine Beschleunigung erfährt, wenn NaCl aufser dem in den Nährmitteln vorhandenen nicht zugeführt wird, und welcher zu n. Verhältnissen zurückkehrt, sobald man den Speisen die gewohnte Salzmenge beifügt. Das den Nahrungsmitteln zugesetzte Kali ist also keine einfache Beigabe (Munk), noch ein den Eiweifsumsatz erhöhender Stoff (Voit); es kann im Einklang mit anderen Untersuchern beim Menschen bei gemischter Kost ein Sparstoff für das Eiweifs sein. (Z. Biolog. **45**. 182—222. Hyg. Inst. Univ. Padua.) Proskauer.

E. Laves, *Der Nachweis des Zuckers im Harn durch Gärung.* In Erwiderung auf die Aufführungen von Lohnstein (S. 592) bemerkt Vf., dafs einige Punkte seines Vortrags (S. 256) von Lohnstein falsch verstanden, bezw. wiedergegeben, andere berichtigt worden seien, gegen deren Richtigkeit niemand anstreiten könne. (Pharm. Ztg. **48**. 647—48. 12/8.) Düsterbehn.

W. v. Sobierański, *Weitere Beiträge zur Nierenfunktion und Wirkungsweise der Diuretica. Über die Veränderung der Nierenepithelien unter dem Einfluſs verschiedener Diuretica.* Im Anschluſs an frühere Unterss. (Arch. exp. Pathol. u.

Pharmak. 35), durch welche die verschiedene Beeinflussung der Niere durch verschiedene harntreibende Mittel festgestellt war, suchte der Vf. durch Versuche an Kaninchen die Bedingungen zu erforschen, unter denen diese Veränderungen der Zellen der tubuli contorti zu stande kommen. Zunächst wurden Verss. über den Einfluſs der Salzdiurese (NaCl, $NaNO_3$) angestellt, dann über denjenigen des Kaffeïns, des Caffeïnum natro-benzoicum und des Harnstoffs. Von den Resultaten ist hervorzuheben, daſs bei der Salzdiurese vergröſserte Filtration und Osmose der „harnfähigen" Substanzen in den Glomerulis auftritt, und daſs der Harnstoff die zweckmäſsigsten Eigenschaften eines Diureticums besitzt; er verringert die resorbierende Fähigkeit der Tubuli contorti, übt aber auch in gröſseren Mengen deutlich sichtbare Salzwirkung aus. (PFLÜGERs Arch. 98. 135—62. 8/8. Pharmak. Inst. Univ. Lemberg.) PROSKAUER.

W. Straub, *Quantitative Untersuchung des Eindringens von Alkaloiden in lebende Zellen.* (Vorläufige Mitteilung.) Unter den niederen Tieren eignet sich die marine Schnecke Aplysia, und zwar die Muskulatur des Ventrikels, zur Anstellung der im Titel angegebenen Verss. An dieser Muskulatur äuſsert Veratrin eine ganz bestimmte charakteristische Wirkung. Zur Herbeiführung derselben bedarf es groſser Giftmengen, das 10—20fache derjenigen Menge, die an Fröschen schon scharf charakteristische Wirkungen äuſsert. Umgekehrt werden eine Reihe anderer Alkaloide in groſsen Dosen symptomlos ertragen. Dadurch ist man im stande, die immer noch minimalen Mengen Alkaloid zu bestimmen, die zur Herbeiführung einer bestimmten Wirkung in die Herzmuskelzellen eindringen, ohne eine bestimmte Wirkung zu äuſsern. Auſser dem Veratrin wurde Curarin u. Strychnin verwendet. Das Verhalten des Veratrins lieſs den Schluſs zu, daſs die physiologische Wirkung desselben mit der Speicherung verknüpft ist; das Curarin wurde im Gegensatz zum Veratrin wenig gespeichert, wogegen beim Strychnin eine Speicherung ebenfalls angenommen werden muſste. Die Speicherung des Strychnins im Herzen wies in der kürzesten Versuchszeit von 30 Min. ihr Maximum, und Hand in Hand damit die Zerstörung (Defizit) ihr Minimum auf. Die absolut gespeicherte Menge ist also vor Ablauf der ersten halben Stunde des Verss. maximal, bei 3 Stunden dauerndem Vers. wächst das Defizit, und sinkt die gespeicherte Menge, gleichzeitig sinkt aber auch die im Blute gefundene Menge.

Das Verhalten der Gifte läſst den Schluſs zu, daſs ein Alkaloid dann im Organismus wirksam ist, wenn es von gewissen Zellarten im hohen Maſse gespeichert wird, innerhalb der Zellen bestimmte Angriffspunkte findet u. nicht zerstörbar ist. (PFLÜGERs Arch. 98. 233—40. 14/8. Physiol. Lab. Zool. Stat. Neapel.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Friedrich Eschbaum, *Über die 3 mm-Abtropffläche und eine Normaltropfpipette.* Nachdem auf dem vorjährigen Kongreſs in Brüssel die 3 mm-Abtropffläche als Norm anerkannt und festgesetzt worden ist, spricht sich Vf. nunmehr auch für die Einführung der 3 mm-Abtropffläche in das D. A. B. aus, zumal sich die Ungenauigkeiten, die bei einer 3 mm-Abtropffläche durch die Oberflächenspannung hervorgerufen werden, nur auf wss. Fll. beschränken, die ja selten in Tropfenform dosiert werden. Wie Vf. vorläufig mitteilt, ist es J. TRAUBE und ihm gelungen, eine Tropfvorrichtung zu konstruieren, bei der die Tropfen jeglicher Fl. 20 pro g betragen. Für die Praxis der Tropfendosierung ist folgendes von Wert. Die Temperatur bewirkt nur geringe Veränderungen des Tropfengewichts, die in der Praxis auſser Acht gelassen werden können; das Gleiche gilt für die Ausflufs-

geschwindigkeit in gewissen Grenzen. Hoher Druck beeinflußt die Tropfenbildung bei engen Kapillaren beträchtlich, doch kommt dieser Fall für die pharmazeutische Praxis nicht in Betracht. Ebenso kann der Einfluß, den die in der Atmosphäre enthaltenen Gase oder Dämpfe auf die Oberflächenspannung ausüben, vernachlässigt werden. Die D. steht in keinem einfachen Verhältnis zum Tropfengewicht. Die durch Auflösen von festen und gasförmigen, nicht aber von flüssigen Substanzen, in einer Fl. erzeugten Veränderungen des Tropfengewichts sind so gering, daß sie in der pharmazeutischen Praxis unberücksichtigt bleiben können. Im übrigen gilt das bereits früher (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **12**. 38; C. **1902**. I. 793) Gesagte. — Die Abhandlung enthält eine ausführliche Tropfentabelle für die 3 mm-Abtropffläche und die Abbildung einer Normaltropfpipette. (Pharm. Ztg. **48**. 645—47. 12/8. Berlin. Apotheke d. Königl. Tierärztl. Hochschule; Vortrag auf dem Intern. Kongr. f. angew. Chem. in Berlin.) DÜSTERBEHN.

H. F. Moschkowitsch, *Zur Wertbestimmung der Präparate der Folia Digitalis.* Vf. hat die Wirkung der Lagg. von kristallisiertem u. amorphem Digitoxin, sowie der Fluidextrakte und Infusa von Digitalisblättern bekannten Digitoxingehalts am Froschherz studiert. Er fand in allen Fällen eine außerordentliche Unregelmäßigkeit in der Endrk., dem systolischen Herzstillstand, und schließt daraus, daß die Wertbest. der Präparate der Folia Digitalis auf der physiologischen Prüfung allein nicht beruhen darf und kann. Die Blätterpräparate zeigten eine bedeutend höhere Giftwirkung, als die Digitoxinlagg. von gleichem Digitoxingehalt. Dies kann sowohl darauf beruhen, daß die Resorption des Extraktes eine viel günstigere ist, als auch darin seinen Grund haben, daß in den Blättern noch andere, bei der Wirkung auf das Froschherz mit in Betracht kommende Substanzen enthalten sind. Diese größere Reaktionsfähigkeit des Froschherzens auf die galenischen Präparate berechtigt jedoch noch nicht zu der Annahme, daß dies beim Menschen auch der Fall sein wird, was nach Ansicht des Vfs. den schwerwiegendsten Einwand gegen die physiologische Wertbest. am Froschherz bildet. Offenbar spielt bei diesen Wertbestst. das Individuum eine sehr große Rolle. Am ehesten könnte die Methode noch zur schnellen Orientierung darüber dienen, ob die betreffenden Blätter überhaupt zulässig sind oder nicht. Für diesen Fall sollte eine Extraktmenge, die 0,01 g Digitalisblättern entspricht, bei einem Frosch von 30—40 g Körpergewicht innerhalb einer Stunde den systolischen Herzstillstand herbeiführen. (Arch. der Pharm. **241**. 358—71. 31/7. Zürich. Pharmak. Inst.) DÜSTERBEHN.

O. Liebreich, *Wertbestimmung der narkotischen Extrakte in chemischer und pharmakologischer Hinsicht.* Vf. bestätigt im Anschluß an die Ausführungen von THOMS (S. 215), daß man sich bei der Beurteilung der Extrakte bisher auf einem nicht richtigen Standpunkte befunden hat. Wir kennen, so sagt Vf., scharfe Substanzen, welche aus Extrakten gewonnen und als Heilmittel benutzt werden, aber an und für sich niemals die günstige Wirkung zeigen, wie ein gut bereitetes Extrakt oder schließlich wie die Droge selbst. Bei der Extraktfabrikation kommt es besonders darauf an, die wertvollen Substanzen von dem Extrakt nicht zu trennen, sondern in ihm zu erhalten. Eine vervollkommnete Methode der Extraktfabrikation, in Zusammenhang mit scharfen Prüfungsmethoden, ist daher für die medizinische Verwertung von großer Bedeutung. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 250—52. Vortrag auf d. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in Berlin 1903.) DÜSTERB.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten.* *Antisklerosin* heißen Tabletten, von denen 25 Stück 10 g NaCl, 1 g Na_2SO_4, 0,4 g Na_2CO_3, 0,4 g Magnesiumphosphat, 0,3 g Natriumphosphat und 1 g Calciumglycerophosphat enthalten.

2 Tabletten entsprechen 15 ccm TRUNECEKs Serum. — *Chinoformin* nennt BARDET eine Verb. der Chinasäure mit Hexamethylentetramin, die anscheinend eine Nachbildung des Chinotropins vorstellt. — *Laktoserum* oder BLONDELs Serum wird Kuhmilchserum genannt, welches in der Weise gewonnen wird, daſs man die Milch durch S. koaguliert, das Filtrat mit Soda neutralisiert, durch Porzellantrichter filtriert und unter Kohlensäuredruck in kleine, sterile Gläschen abfüllt. Subkutan injiziert, setzt es den Blutdruck herab, und zwar sicherer, als TRUNECEK's Serum. (Pharm. Ztg. **48**. 655. 15/8.) DÜSTERBEHN.

Arvid Blomquist, *Neuere Quecksilberpräparate aus metallischem, nach der Amalgamationsmethode fein verteiltem Quecksilber.* Vf. beschreibt die Darst. von Merkuriol (C. **99**. I. 1294), Unguentum Merkurioli, Quecksilberpflaster, Oleum Merkurioli (90% Hg) und der als Ausgangsmaterial dienenden Mg-Al-Amalgame (vergl. hierzu das DRP. Nr. 111232; C. **1900**. II. 507). Das geeignetste Material zur Darst. von fein verteilten Hg-Präparaten ist ein Amalgam aus 2 Tln. Mg, 1 Tl. Al und 97 Tln. Hg. Man amalgamiert zuerst das Mg mit dem 250—300° h. Hg unter Zusatz einer geringen Menge von metallischem Na und rührt dann das Al hinein. Das Amalgam ist in der Wärme fl. u. nimmt beim Erkalten eine salbenartige Konsistenz an, wobei sich lange Nadeln abscheiden. Zur Darst. des *Merkuriols* verreibt man dieses Amalgam, sobald es auf 200° abgekühlt ist, in einem eisernen Topf mit Wollfett (40 g auf 412 g Amalgam), setzt allmählich ca. 150 g Ä. oder PAe. zu und reibt das Gemisch mit so viel gefälltem $CaCO_3$ zusammen, daſs das Gesamtgewicht ausschlieſslich des Ä. oder PAe. 1000 g beträgt. Zur Darst. der Salbe und des Pflasters wird ein Amalgam aus 1 Tl. Mg, 0,2 Tln. Al u. 98,8 Tln. Hg, zur Darst. des Öles ein solches mit nur 0,6% Mg + Al verwendet. Die Vehikel — Kreide, Wollfett, Öl, Salbe, Pflaster — müssen absolut trocken sein, weil W. die Amalgame rasch im Sinne der Gleichung:

$$AlMgHg + 8H_2O = Al(OH)_3 + Mg(OH)_2 + Hg + 4H_2$$

zers. Auf derartigen Zerss. durch die Feuchtigkeit der Gewebe beruht auch die Wirkung der Präparate. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 312—20. [6/6.*] Vortrag auf d. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in Berlin.) DÜSTERBEHN.

M. Frenkel, *Über medizinische Superoxyde. Hopogan und Ectogan.* Vf. hat die von der Pharmacie Centrale de France in den Handel gebrachten beiden Präparate untersucht u. festgestellt, daſs es sich hier im Gegensatz zum Vitafer wirklich um hochprozentiges Magnesium- u. Zinksuperoxyd handelt. Hopogan besteht aus Magnesiumoxyd mit 15% MgO_2 (gefunden wurden auch Präparate mit 18—30% MgO_2), Ectogan aus Zinkoxyd mit 20—56% ZnO_2. Vf. hebt weiter die Bedeutung dieser Präparate als Antiseptika hervor. Selbst die schwächsten organischen SS. machen aus dem Hypogan u. Ectogan H_2O_2 frei; letzteres kann auch dazu dienen, Jod in statu nascendi zu erzeugen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 256—59. Vortrag auf d. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in Berlin.) DÜSTERBEHN.

P. van der Wielen, *Die Bereitung von Extractum Chinae liquidum.* Die Vorschriften zur Bereitung dieses Extraktes weichen, insbesondere was die zur Extraktion der Chinarinde zu verwendenden Mengen HCl betrifft, wesentlich voneinander ab. Da bei Anwendung von zu wenig HCl die Extraktion eine unvollständige ist, bei Anwendung von zu viel HCl aber das Präparat eine dunkle Färbung und schlechten Geschmack annimmt, so ist es nicht leicht, eine allgemein gültige Vorschrift zu geben; am zweckmäſsigsten ist es, die erforderliche HCl-Menge wie folgt zu ermitteln: Man maceriert 10 g Rindenpulver unter Zusatz von 1 g Phenol (zur Verhinderung des Schimmelns) 24 Stdn. lang mit 100 g einer wss.

HCl-Lsg., die so viel HCl enthält, daſs auf je 310 mg Alkaloide (310 ist das mittlere Molekulargewicht der Chinaalkaloide) 71 mg HCl kommen, fügt 3,5 ccm $^1/_{10}$-n. HCl hinzu, maceriert wiederum 24 Stdn. lang und wiederholt das Macerieren unter erneutem Zusatz von je 3,5 ccm $^1/_{10}$-n. HCl so lange, bis ein Tropfen der wss. Fl. Kongopapier blau färbt. Aus der verbrauchten Anzahl ccm $^1/_{10}$-n. HCl kann man berechnen, wie viel HCl zur Zers. der in der Chinarinde anwesenden Salze von organischen Säuren erforderlich ist, und dieser Betrag ist bei der Extraktion hinzuzufügen zu der für die Neutralisation der Alkaloide erforderlichen HCl-Menge. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 638—50. 8/8. Amsterdam. Pharm. Lab.) HENLE.

Analytische Chemie.

D. W. Horn und **Elizabeth M. van Wagener**, *Eine Kalibrierungsmethode für Büretten.* Vff. empfehlen folgende Kalibrierungsmethode für Büretten. Zwei Büretten werden aufrecht an einem langen Stativ so befestigt, daſs die eine (zu kalibrierende) feststeht, während die andere in als Führung dienenden Leisten beliebig gehoben und gesenkt und in jeder Höhe festgestellt werden kann. Die Enden der Büretten werden mit einem so langen Kautschukschlauch verbunden, daſs in jeder Lage ein Stück von mindestens 20 cm Länge von jedem Ende herabhängt. Die Kalibrierung wird ausgeführt, indem W. durch entsprechendes Heben der graduierten Bürette in die andere flieſsen gelassen wird. Die Marken werden mit Filtrierpapier bezeichnet und die Kalibrierung durch Senken der einen Bürette u. Zurückflieſsenlassen des W. wiederholt. Diese relative Kalibrierung kann dadurch zu einer „absoluten“ gemacht werden, daſs zwischen beliebigen Marken entnommene W.-Mengen gewogen werden. Die Methode gestattet leicht, in beliebiger Weise zu kalibrieren. Vff. beschreiben ihre mit MOHRschen und SCHELLBACHschen Büretten ausgeführten Kontrollverss., aus denen hervorgeht, daſs die Methode eine auch für exaktere Unterss. genügend genaue Kalibrierung gestattet. (Amer. Chem J. **30**. 96—105. August. [4/3.] Chem. Lab. Bryn Mawr College.) ALEXANDER.

Ed. Lippmann, *Über Verbrennungen mit Kupferoxydasbest.* Gegenüber dem Platinmohr nach KOPFER und dem Platinquarz nach DENNSTEDT, dessen Methode Vf. nur als unvorteilhafte Modifikation der KOPFERschen Methode ansehen kann, empfiehlt Vf. aufs angelegentlichste Kupferoxydasbest, dessen vorzügliche Eigenschaften Vf. und FLEISSNER (Monatshefte f. Chemie **9**. 807) aufgefunden haben. (Chem.-Ztg. **27**. 810. 17/8. Wien.) WOY.

Th. Schloesing père, *Über die mechanische Bodenanalyse.* (Forts. von S. 392.) Vf. beschreibt den zur Trennung der Bodensätze von ihm benutzten App. Ein senkrecht aufgehängtes, cylindrisches Gefäſs, in dem das Absitzen der feinen Sande erfolgt, ist unten trichterförmig verengt u. läuft in einen 3 mm weiten Rohrstutzen aus, aus dem nichts ausflieſst, wenn das mit W. gefüllte Gefäſs oben geschlossen ist. Dies findet auch dann nicht statt, wenn durch den das Gefäſs schlieſsenden Stopfen ein heberartiges Rohr geht, dessen absteigender Schenkel unterhalb der Auslaufspitze nach oben umgebogen ist, u. das genau bis zum Niveau der Auslauföffnung mit W. gefüllt ist. Gibt man in dies Heberrohr tropfenweise W. zu, so flieſst aus der Auslaufspitze ebensoviel W. ab; man kann daher den gebildeten Bodensatz durch geeignetes Zugeben von W. aus dem Absatzcylinder verdrängen, auffangen u. zur Wägung bringen. Dies geschieht, von Beginn des Absetzens an gerechnet, nach 5, 10, 20, 40 Minuten, 1 Stde. und 20 Min. und so fort bis zur 9. Fraktion. Für das zweckmäſsig in die Nacht zu verlegende Auffangen des 6.—9. Bodensatzes

bedient sich Vf. einer mittels Uhrwerk getriebenen automatischen Vorrichtung, durch welche geeignete Gefäfse im bestimmten Zeitpunkt unter dem Auslauf verschoben werden. Auch das Zugeben von W. (1 Tropfen in 8 Min.) geschieht selbsttätig mittels MARRIOTTEscher Flasche mit kapillarem Auslauf, so dafs der App., abgesehen von der ersten Zeit, keiner weiteren Aufsicht bedarf. Mit Hilfe dieses App. läfst sich nach Vf. eine sehr gute Klassifizierung der feinen Sande erreichen, da sich aus dem Gewicht der Bodensätze die zu derselben Kategorie gehörigen Sande berechnen lassen. Da zu einer Kategorie streng genommen die Körner mit gleicher Fallgeschwindigkeit gerechnet werden, so haftet der Methode, wie allen Schlämmmethoden eine gewisse Unvollkommenheit an, denn die Fallgeschwindigkeit hängt hauptsächlich von der Oberfläche u. der Form der einzelnen Teilchen ab. Durch mkr. Messung der gröfsten Partikelchen der einzelnen Bodensätze, die der Hauptsache nach die der zugehörigen Kategorie angehörenden Körnchen von gröfstem Durchmesser enthalten, lassen sich die Maximalzahlen hierfür feststellen. Vf. fand durch Unters. der feinen Sande verschiedener Böden, dafs die gröfsten Durchmesser der Körnchen der 1. Kategorie 90—70 μ, bei der 2. 80—65 μ, der 3. 70—50 μ, der 4. 50—30 μ, der 5. 35—20 μ, der 6. 20—15 μ, der 7. 8. u. 9. 15—5 μ betragen. Unterhalb eines Durchmessers von 5 μ beginnen die tonigen Sande, die sich bereits dem nicht mehr sichtbaren und unbegrenzt lange in der Schwebe bleibenden, kolloidalen Ton nähern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 369—74. [10/8.*].) MACH.

Albert Kaiser, *Zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.* Um sich mit den einfachsten Hilfsmitteln schnell über den Gehalt des im W. vorhandenen Luftsauerstoffs orientieren zu können, löst Vf. 0,5 g Eisenvitriol in wenig ausgekochtem W., das durch H_2SO_4 angesäuert ist, bringt die Lsg. in eine Literflasche, welche mit dem zu untersuchenden W. gefüllt ist, fügt einen geringen Überschufs KOH zu, schliefst das Gefäfs und schwenkt. In sauerstoffreichem W. färbt sich der zuerst entstandene grünliche Nd. fast augenblicklich rotbraun, in sauerstoffarmem geht die Färbung nur langsam vor sich, in sauerstofffreiem bleibt der Nd. weifslich grün. Ggw. kleiner Mengen von Nitraten oder Nitriten stört die Rk. nicht. (Chem.-Ztg. **27**. 663. 1/7.) WOY.

C. Lenormand, *Neue Methode zur Bestimmung der organischen Substanz in Wasser und besonders in solchen Wässern, welche Chloride und Bromide enthalten.* Handelt es sich um die Best. von organischer Substanz in einem W., das Alkalichloride und -bromide enthält, wie z. B. Meerw., so fällt nach den gewöhnlichen Methoden das Resultat zu hoch aus, weil beim Ansäuern der manganhaltigen Fl. mit H_2SO_4 gleichzeitig Cl und Br entwickelt werden. Das diese Fehlerquelle vermeidende neue Verf. beruht darauf, das zu untersuchende W. mit einer alkal., titrierten $KMnO_4$-Lsg. zu kochen und die Farbe dieser Fl. mit derjenigen der ursprünglichen Titerfl. im Kolorimeter von DUBOSCQ zu vergleichen. Zur Ausführung der Best. ist eine $KMnO_4$-Lsg. von 0,395 g pro l (10 ccm = 1 mg O) und eine gesättigte $NaHCO_3$-Lsg. nötig. Man versetzt 100 ccm des W. mit je 10 ccm der beiden Lsgg., kocht bei mäfsigem Feuer 10 Minuten lang, ergänzt nach dem Erkalten das Volumen der Fl. durch dest. W. auf 100 ccm, läfst absitzen, dekantiert, füllt den einen Zylinder des Kolorimeters mit der Fl., den anderen mit einem Gemisch von 10 ccm der $KMnO_4$-Lsg. und 90 ccm dest. W. und stellt beide Fll. auf den gleichen Farbenton ein. Die Menge des von 100 ccm W. absorbierten O erhält man durch $\frac{H_1 - H}{H_1}$, wobei H_1 die Höhe der Schicht der Versuchsfl., H diejenige der 10fach verd. Titerfl., der Vergleichsfl., bedeutet. Die Methode ist empfindlich und gibt konstante Resultate.

Falls die Farbe der Versuchsfl. während des Kochens kaum an Intensität abgenommen hat, und infolge dessen die Einstellung gegen die Vergleichsfl. Schwierigkeiten macht, verwendet man mit Vorteil die dem Kolorimeter beigegebenen grünen Gläser, die man zwischen die Prismen und Glaszylinder schiebt. Sollte die Farbe der Vergleichsfl. nicht direkt mit derjenigen der Versuchsfl. verglichen werden können, so müfste die Vergleichsfl. dem gleichen Prozefs — Kochen unter Zusatz von $NaHCO_3$- und $MgSO_4$-Lsg. (s. u.) — unterworfen werden. — Dieses Verf. zur Best. der organischen Substanz läfst sich auch bei Süfsw. anwenden, wenn man dem Gemisch von W., $KMnO_4$- und $NaHCO_3$-Lsg. 1 ccm einer gesättigten $MgSO_4$-Lsg. zusetzt. Hierdurch wird wie beim Meerw. ein Mitniederreifsen des Manganoxyds durch das ausfallende Magnesiumcarbonat und damit eine schnelle Klärung der Fl. erzielt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **39**. 810—14. 5/8.) DÜSTERBEHN.

J. H. Kastle und **Mary E. Clark**, *Jodcyan als ein Indikator für Säuren.* E. v. MEYER (J. pr. Chem. **36**. 292) hat gezeigt, dafs Jodcyan auf HJ nach der Gleichung: $HJ + JCN = HCN + J_2$ einwirkt. Vff. fanden, dafs diese Rk. eine für Jodide allgemeine ist. Jodcyan macht aus mäfsig verd. KJ-Lsgg., aus in W. suspendiertem HgJ_2 und bei 150° auch aus C_2H_5J J_2 frei. Die Einw. auf Metalljodide ist sehr von der Konzentration abhängig. Beim Mischen gleicher Mengen $^1/_{100}$-n. JCN- und n. KJ-Lsg. und Zusatz von etwas Stärkelsg. wird Jodstärke gebildet, dagegen nicht bei Anwendung von $^1/_{100}$-n. KJ-Lsg. Mit $^1/_{50}$-n. KJ-Lsg. tritt nach einigem Stehen noch eine schwache Bläuung ein. Wird dagegen ein Gemisch von $^1/_{100}$-n. JCN- u. $^1/_{100}$-n. KJ-Lsg. mit Stärkelsg. und einem Tropfen S. versetzt, so wird das vor Zusatz der S. farblose Gemisch sofort intensiv gebläut. JCN wirkt demnach auf HJ bedeutend leichter ein, als auf KJ. Die Rk. ist von grofser Schärfe, und ein Gemisch von $^1/_{100}$-n. JCN-, $^1/_{100}$-n. KJ- und Stärkelsg. kann zum Nachweis von SS. benutzt werden. Zu diesem Zwecke wird 1 ccm der zu prüfenden Fl. in der angegebenen Reihenfolge mit 1 ccm $^1/_{100}$-n. KJ-Lsg., 1 ccm klarer Stärkelsg. (0,1%ig.) und 1 ccm $^1/_{100}$-n. JCN-Lsg. versetzt. Es wurden HCl, H_2SO_4, Benzolsulfosäure, p-Nitrotoluolsulfosäure, Oxalsäure, Buttersäure und CO_2 untersucht. Auf die angegebene Weise konnten diese SS. mit Ausnahme von CO_2 in Lsgg. nachgewiesen werden, die (unter Berücksichtigung der beim Versuch eintretenden Verdünnung) 1 Mol.-Gew. in Grammen in 20—40000 l W. gelöst enthalten. Durch JCN kann dieselbe Menge HCl nachgewiesen werden, die sich durch Lakmus oder Phenolphtaleïn noch ermitteln läfst. Die Empfindlichkeit der Rk. ist, wenigstens bei den von Vff. untersuchten Verdünnungen in keiner Weise von der Affinität der S. abhängig; die Empfindlichkeitsgrenze ist bei HCl, H_2SO_4, $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_3(NO_2)(CH_3)\cdot SO_3H$ nahezu die gleiche, wie bei Oxal- und Buttersäure. CO_2 konnte noch in einer Verdünnung von 77 : 1 Million nachgewiesen werden.

Die Leichtigkeit mit welcher SS. durch JCN nachgewiesen werden können, veranlafste Vff., auch das Verhalten dieses Reagens gegen Salze, besonders solcher, die in wss. Lsg. hydrolytisch gespalten werden, zu untersuchen. Werden $^1/_{10}$-n. Lsgg. der Salze in gleicher Weise wie beim Nachweis von SS. mit KJ-, Stärke- und JCN-Lsg. versetzt, so kann aus dem Eintreten der Blaufärbung, deren Intensität u. der Zeitdauer, innerhalb der sie eintritt, auf den Umfang der hydrolytischen Spaltung geschlossen werden. KNO_3, K_2SO_4, $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ sind in wss. Lsg. nicht hydrolytisch gespalten und gaben deshalb keine Blaufärbung. Dagegen trat mit KCl eine geringe Blaufärbung ein, wahrscheinlich infolge der B. einer kleinen Menge KJ aus KCl und JCN. Nach den mit dem neuen Reagens erhaltenen Resultaten werden Aluminium, Chromi-, Ferro- und Ferrisalze in stärkerem Grade hydrolytisch gespalten, als die Salze irgend eines anderen Metalls oder basischen Radikals. Bei Ni-, Co-, Mn- u. Zn-Salzen ist die hydrolytische Spaltung bedeutend

geringer, und $CdCl_2$ wird überhaupt nicht hydrolytisch gespalten. Das letztere Resultat steht im Widerspruch mit den von LONG (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 717; C. **96**. II. 660) ermittelten Daten. Beim Kaliumalaun wurde der Grad der hydrolytischen Spaltung durch Vergleich mit einer H_2SO_4-Lsg. bestimmt und gefunden, daſs eine Lsg., die eine Grammmolekel Alaun in 50—60000 l W. enthält, die gleiche Blaufärbung gibt, wie eine $^1/_{20000}$-n. H_2SO_4-Lsg. Bei einer Verdünnung von 200—240000 l beträgt die Hydrolyse des Alauns demnach 83—100%. (Amer. Chem. J. **30**. 87—96. August. [Febr.] Lexington. State College of Kentucky.) ALEX.

R. Bader u. **A. Stohmann**, *Über eine Modifikation der volumetrischen Stickstoffbestimmung nach Dumas.* Vff. haben das Prinzip des von LIPPMANN und FLEISSNER (Monatshefte f. Chemie **7**. 9) abgeänderten KOPFERschen Verf. für die volumetrische N-Best. nach DUMAS verwendet. Man beschickt das nicht zu weite, 55 cm lange Verbrennungsrohr mit einer 20 cm langen, ganz locker gestopften Schicht von Kupferoxydasbest schlieſst sie beiderseitig durch Pfropfen von reinem Asbest ab, schiebt eine reduzierte 10 cm lange Kupferdrahtnetzspirale ein u. umwickelt das Rohr im Bereich des Kupferoxydasbests und der Spirale mit Messingdrahtnetz zum Schutze gegen allzu starke Erhitzung. Man entfernt die Kupferspirale, glüht das Rohr im O-Strome aus, läſst erkalten, bringt die reduzierte Kupferspirale an Ort und Stelle, führt das Schiffchen ein und leitet CO_2 durch das Rohr. Im Schiffchen ist die zu verbrennende Substanz aufs innigste mit feinstem CuO-Pulver gemischt und sorgfältig mit solchem bedeckt. Sobald alle Luft ausgetrieben ist, zündet man die Flamme unter dem Asbest, der Kupferspirale und eine über den hinteren Teil des Verbrennungsrohres geschobene 10 cm lange, leicht verschiebbare Messingdrahtnetzhülle an, bringt letztere zum Glühen und rückt mit Hülse und Brenner allmählich gegen das Schiffchen vor. Das Verf. ist schnell und sparsam in Gas u. Material. Den CuO-Asbest stellt man her, indem man lockeren, möglichst wolligen, mit HCl u. W. sorgfältig gereinigten Asbest mit $^1/_4$—$^1/_2$ seines Gewichtes frisch gefälltem, noch feuchtem Cu u. W. anschlämmt, gut durchrührt, absaugt und an der Luft glüht. Er ist unbegrenzt haltbar. (Chem.-Ztg. **27**. 663 bis 664. 1/7. Dresden. Farbenchem. Lab. d. techn. Hochschule.) WOY.

Alexander Bayer, *Eine neue quantitative Ammoniakbestimmungsmethode.* Bei der Best. von NH_3 in eiweiſshaltigen, in Gärung oder Fäulnis befindlichen Fll., wie Abwässer, Jauchen, Lohbrühen, physiologischen Fll., führt die Dest. mit MgO unter gewöhnlichem Druck zu Zersetzungen des Eiweiſses und liefert mehr NH_3 als bereits in der betreffenden Fl. als NH_3 vorhanden ist. Selbst bei der Arbeitsweise nach NENCKI und ZALESKI (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 194; C. **1901**. II. 742), Dest. im Vakuum bei 35—37° mit MgO, werden vielfach die in teilweisem Abbau befindlichen Eiweiſskörper gespalten, so z. B. in Abwässern. Vf. benutzt zur Abscheidung des NH_3 dessen Fällbarkeit als Ammoniummagnesiumphosphat. Zu der zu analysierenden Fl. (200 ccm) setzt man 1—2 ccm rauchende HCl, 2 Tropfen Phenolphtaleïn u. für 50 mg NH_3 im Liter etwa 15 ccm einer 10%ig. Magnesiumchloridlsg. Man gibt dann 12—15 g pulverisiertes Dinatriumphosphat zu, löst durch einen mechanischen Rührapparat und gibt nach vollzogener Lsg. tropfenweise n. Natronlauge zu, bis bleibende schwache Rosafärbung erfolgt. Der gelatinös amorphe Nd. wird nach etwa $^1/_4$ Stunde kristallinisch, während die Rosafärbung verschwindet. Man gibt noch tropfenweise Lauge bis zur bleibenden Rötung zu, rührt $^1/_4$ Stunde aus, filtriert ab, ohne auszuwaschen, und destilliert aus Filter und Nd. NH_3 nach MgO-Zusatz ab. Die Filtration hat sofort nach der Fällung zu geschehen, da durch Bakterienwirkung meist schnelle Zunahme des NH_3 erfolgt. Trübe Abwässer werden zur Entfernung der Schwebestoffe zuvor mit einer geringen Menge MgO kräftig

durchgeschüttelt und filtriert. (Chem.-Ztg. **27**. 809—10. 19/8. Brünn. Lab. f. Agrikulturchemie d. techn. Hochschule.) WOY.

H. H. Cousins u. **H. S. Hammond**, *Zur Bestimmung von ausnutzbarer Phosphorsäure und Kali in Kalkböden.* Die Methode von DYER (J. Chem. Soc. London **1894**. 141; C. **94**. I. 836) Extraktion des Bodens mit 1% Citronensäurelsg., versagt, sobald der Boden in irgend wie erheblicher Menge kohlensauren Kalk enthält. Die Methode gibt dagegen gute und mit den praktischen Verhältnissen des Bodens übereinstimmende Werte, wenn man den kohlensauren Kalk vor der Extraktion mit Citronensäure oder Oxalsäure neutralisiert. Durch besondere Verss. weisen Vff. nach, daſs die zur Neutralisierung verwendete Menge Citronensäure eine Steigerung der P_2O_5- und K_2O-Löslichkeit nicht verursacht. (The Analyst **28**. 238—40. Aug. Kingston-Jamaica. Gouvernement Lab.) WOY.

Eug. Prost und **Edm. von Winiwarter**, *Über die Bestimmung des Arsens in seinen Erzen und in den metallurgischen Nebenprodukten.* Vor einiger Zeit hat A. VAN DE CASTEELE ein neues, bisher nicht veröffentlichtes Verf. zur Best. des As angegeben, welches die direkte Best. dieses Elementes ermöglicht, ohne daſs es zuvor durch H_2S schon einmal ausgefällt und von anderen beigemengten Stoffen durch langwierige Prozesse getrennt zu werden braucht. VAN DE CASTEELE löst die zu analysierende Substanz in rauchender HNO_3, verjagt die Salpetersäure mit Hilfe von H_2SO_4, filtriert ausgeschiedenes $PbSO_4$ ab, versetzt die Lsg. mit Weinsäure, neutralisiert mit NH_3 u. fällt das As mit Magnesiamischung; das anwesende Alkalitartrat verhindert das Ausfallen der das As begleitenden Metalle. Vff. haben mittels dieser Methode sowohl As-haltige Lsgg. von bekannter Zus. wie auch As-haltige Erze, letztere unter gleichzeitiger Anwendung der bisher gebräuchlichen Methoden, analysiert und können auf Grund ihrer Resultate das Verf. als zuverlässig und bequem bestens empfehlen. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17**. 199 bis 205. Mai/Juni. Lüttich. Univ.) HENLE.

T. E. Thorpe, *Die elektrolytische Bestimmung kleiner Mengen von Arsen, besonders in Braumaterialien.* Es wurde zur Arsenbest. eine elektrolytische Methode ausgearbeitet, die auf dem Prinzip des App. von MARSH beruht und sich nur dadurch unterscheidet, daſs die B. von Wasserstoff und Arsenwasserstoff nicht durch Einw. von Zink auf Schwefelsäure erfolgt, sondern durch Elektrolyse. Kathode u. Anode sind durch ein Diaphragma aus PUKALLscher M. getrennt. Als Kathode dient ein durchlöcherter Platinkonus. Das entwickelte Gas wird wie im MARSHschen App. getrocknet u. in einem schwer schmelzbaren Glasrohr erhitzt. Zur Beförderung der Zers. befindet sich an der erhitzten Stelle im Glasrohr ein Platindrahtnetz. Die Best. erfolgt durch Vergleich des Spiegels mit solchen, die unter sonst gleichen Bedingungen aus Materialien bekannten Arsengehaltes erhalten wurden. Der angewandte Strom soll etwa 40 ccm Wasserstoff in der Minute entwickeln. Es werden sehr genaue Vorschriften für die Vorbehandlung der zu untersuchenden Proben, die Herst. der Vergleichsspiegel und alle übrigen Operationen gegeben. Daſs verschiedene Proben unter genau gleichen Bedingungen untersucht werden können, ist ein Hauptvorzug der Methode; auſserdem die Vermeidung von Zink u. die Möglichkeit, mehrere Proben gleichzeitig ausführen zu können. Wss. Malzauszüge u. Würzen können ohne weiteres in den App. gegeben werden, Malz, Hopfen und ähnliche Stoffe nach Zerstörung der organischen Substanz durch Erhitzung unter Zusatz von Kalk und Magnesia. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 183—85. 1/7. [17/6.*]; J. Chem. Soc. London **83**. 974—86. August. London.) BODLÄNDER.

Leidié und **Quennessen**, *Über eine neue Methode zur qualitativen und quanti-*

tativen Analyse des Osmiumiridiums. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 801—7. 5/8. — C. **1903**. II. 218.) DÜSTERBEHN.

A. Komarowsky, *Furfurol und einige Aldehyde der aromatischen Reihe als Reagens auf Fuselöl, bezw. Isoamylalkohol im rektifizierten Weingeist.* SAVALLE hat konz. H_2SO_4 als Reagens auf Fuselöl in Weingeist vorgeschlagen, jedoch ist nachgewiesen worden, daſs Farbenerscheinungen im A. beim Erwärmen mit H_2SO_4 nicht ausschlieſslich durch Fuselöl hervorgerufen werden. SAGLIER hat zur Verstärkung der Rk. einen Zusatz von Furfurol empfohlen, erhitzt aber gleichfalls zum Sieden. Vf. hat bei Nachprüfung dieses Verf. keine kolorimetrisch verwendbaren gleichmäſsigen Farbentöne erreichen können. SAVALLE wie SAGLIER halten die H_2SO_4 als das maſsgebende Reagens auf Fuselöl. Tatsächlich aber veranlaſst, wie Vf. gefunden hat, das Furfurol die Rk. indem es in Fuselöl enthaltendem Weingeiste in Ggw. von H_2SO_4 zu hochmolekularen, gefärbten Kondensationsprodd. führt. Man gebe zu 10 ccm A. 1 ccm Furfurollsg. (1 : 1000 A.) und 15 ccm konz. H_2SO_4, schüttle kräftig ohne Erwärmung über einer Flamme und beobachte nach dem Erkalten die entstehende Rosafärbung. Bei Ggw. von Acetaldehyd ist der zu untersuchende A. auf 50° Tralles zu verdünnen. Ganz wie Furfurol sind auch o-Oxybenzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Benzaldehyd selbst zu verwenden, am besten von ihnen Salicylaldehyd. Man schüttle 10 ccm des A. mit 25—30 Tropfen einer Lsg. von Salicylaldehyd (1 : 100 A.) und 20 ccm konz. H_2SO_4. Bei Ggw. von Isoamylalkohol ist die entsprechende Farbe im durchgehenden Lichte gelb, im zurückgeworfenen Lichte rötlich, schon bei einem Gehalte von 0,01% aber unter beliebiger Beleuchtung granatrot. p-Oxybenzaldehyd gibt eine Himbeerfarbe, die in Violett übergeht, Benzaldehyd ein Ziegelrot. Vf. ist noch damit beschäftigt, diese Farbenrkk. zu einer kolorimetrischen Best. des Fuselöls auszuarbeiten. (Chem.-Ztg. **27**. 807—8. 19/8. Odessa. Chem. Centrallab. d. russ. Finanzministeriums.) WOY.

H. Baubigny und **G. Chavanne**, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Halogene in den organischen Verbindungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 807—10. 5/8. — C. **1903**. II. 69.) DÜSTERBEHN.

Philip Schidrowitz, *Ermittlung und Bestimmung von Mineralsäuren in Essigsäure und Weinessig.* Organische SS. stören den Umschlag von Mineralsäuren mit Methylorange doch so weit, daſs eine direkte Titration nicht möglich ist, dagegen wird der Umschlag gut und gibt bis auf 0,01% stimmende Resultate, wenn man die zu titrierende Fl. mit dem gleichen Volumen A. versetzt. Gefärbte Weinessige lassen sich zum Zwecke der Titration nicht durch Knochenkohle entfärben, da diese beträchtliche Mengen der Mineralsäuren absorbiert. Die Titration geht aber sehr gut unter Anwendung des von GLASER empfohlenen Methylorangepapiers von statten. (The Analyst **28**. 233—37. August. [17/6.*].) WOY.

Maurice François, *Bestimmung des Pyridins in wässriger Lösung.* Die Best. beruht auf der Überführung des Pyridins in das Golddoppelsalz $C_5H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (S. 384), der Beständigkeit des letzteren bei 100° und seiner Unlöslichkeit in Ä. — Das Pyridin muſs in wss. oder salzsaurer Lsg. vorhanden sein, was durch Wasserdampfdest. leicht zu erreichen ist. Eine Lsg. von wenigstens 0,1 g Pyridin versetzt man in einem zylindrischen 125-ccm-Kolben mit 20—30 Tropfen HCl und einem Überschuſs von Goldchloridlsg., dampft das Gemisch im Wasserbade zur Trockne und bringt den Kolben sofort in den Exsikkator. Den Kolbeninhalt wäscht man durch Dekantieren rasch mit Ä. aus, bringt den Rückstand auf ein Filter und wäscht dieses mit Ä., bis derselbe farblos abläuft. Insgesamt werden höchstens 50 ccm Ä. gebraucht. Das an den Wandungen des Kolbens haften gebliebene

Chloraurat löst man in etwas sd. W., dampft die Lsg. in einem tarierten Tiegel zur Trockne, gibt das Filter samt Inhalt dazu, verascht, glüht und wägt das zurückbleibende Gold. 196,6 Gold = 79 Pyridin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 324 bis 326. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

A. Juckenack, *Untersuchung und Beurteilung von eigelbhaltigen Nahrungs- und Genufsmitteln, insbesondere von Eierteigwaren und Eierkognak.* Über diesen Gegenstand hat Vf. in der Hauptsache bereits an anderer Stelle (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 998; C. **1903**. I. 60) berichtet. Unter *Eierkognak* sind nur Prodd. zu verstehen, die aus Eigelb, Kognak und Zucker, z. T. unter Zusatz von Gewürzstoffen, hergestellt sind. Die künstliche Gelbfärbung mit unschädlichen Farbstoffen wird vielfach nur insoweit als zulässig erachtet, als sie lediglich bezweckt, kleine Farbendifferenzen bei unverfälschten Prodd. auszugleichen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 294—304. [8/6.*] Vortrag auf d. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in Berlin.) DÜSTERBEHN.

G. Fendler, *Nachweis von Eigelb in Margarine.* Um der Margarine die wertvollen Eigentümlichkeiten der Naturbutter, das Schäumen, Bräunen und Ausbleiben des Spritzens, zu erteilen, setzt man der Milchmargarine neuerdings u. a. nach dem BERNEGAUschen Verf. 0,5—1% Eigelb zu. Die Versuche des Vfs., eine Methode zum Nachweis solch geringer Eigelbmengen in der Margarine aufzufinden, führten zu drei für diesen Zweck brauchbaren Rkk. Dieselben werden mit der durch Ausschütteln von 300 g geschmolzener Margarine mit 150 ccm 2%ig. Kochsalzlsg. bei 50° gewonnenen und durch wiederholtes Aufgiefsen der Lsg. auf ein glattes, genäfstes Filter klar filtrierten Eigelblsg. angestellt. Die erste der drei Rkk. — Rk. a — beruht auf dem Nachweis des Eigelbfarbstoffes. 10 ccm der erwähnten Margarineausschüttlung werden in einem möglichst weiten Reagensrohr zum Sieden erhitzt; hierauf gibt man 1 ccm 1%ig. H_2SO_4 hinzu, erhält eine Minute im Sieden, kühlt unter der Wasserleitung ab, gibt 2 ccm Ä. hinzu, schüttelt 1—2 Minuten kräftig durch, läfst absitzen und beobachtet die Farbe der Ätherschicht im auffallenden Licht bei weifsem Hintergrund. Bei den eigelbhaltigen Margarinen erfolgt fast sofort eine klare Abscheidung des je nach dem Eigelbgehalt mehr oder weniger gelb gefärbten Ä. Bei sämtlichen untersuchten eigelbfreien Margarinen — eiweifshaltigen sowohl wie eiweifsfreien — schied sich der Ä. in Form einer weifsen, noch nach 24 Stunden bestehenden Emulsion ab. Dieser Nachweis ist sehr scharf, tritt jedoch auch bei mit wasserl. Farbstoffen gefärbten Margarinen ein, so dafs er nur als Ausleserk. zu betrachten ist. Tritt die Rk. nicht ein, so enthält die betreffende Margarine sicher kein Eigelb, anderenfalls hat eine weitere Prüfung — Rk. b und c — zu erfolgen.

Rk. b, die beweisend ist, beruht auf der Eigenschaft des Vitellins, sich wohl in Kochsalzlsg, nicht aber in W. zu lösen, und zwar wird sie in der Weise angestellt, dafs man das Kochsalz durch Dialyse entfernt. 25—50 ccm der klaren Margarineausschüttlung werden in einen gut ausgewaschenen, noch feuchten Dialysatorschlauch gefüllt, welcher in ein grofses, 5—10 l fassendes Gefäfs mit W. gehängt wird. Nach 5—6 Stunden, meist schon in kürzerer Zeit, ist die Dialyse beendigt. Man füllt den Inhalt in zwei gleichweite Reagensgläser; ist das Dialysat trübe, so schüttelt man die eine Probe mit ca. 2 g NaCl bis zur Lsg. und läfst sie ungefähr 10 Minuten ruhig stehen. Erscheint alsdann diese Probe klar oder doch bedeutend klarer, als der nicht mit NaCl behandelte Anteil des Dialysats (schwache Trübungen bleiben manchmal bestehen), so ist die Ggw. von Eigelb bewiesen. Diese Rk. tritt selbst bei einem Eigelbgehalt von 0,3% noch deutlich ein.

Als bestätigende Rk. kann die dritte — Rk. c — gelten. 5 ccm der Margarineausschüttlung werden mit 5 ccm rauchender, 38%ig. HCl zum Sieden erhitzt und

1 Minute im Sieden erhalten. Trübt sich die Fl. hierbei, und setzt sich die Trübung bald oder innerhalb einiger Stunden als weifser Ring auf der Oberfläche der Fl. an der Wandung des Reagensglases ab, so ist vermutlich Eigelb zugegen. Diese Rk. trat bei sämtlichen eigelbhaltigen, nicht aber bei den eigelbfreien Margarinen ein. Sämtliche Margarineausschüttlungen nahmen eine mehr oder weniger rosa oder schmutzig braune Färbung an, welche den charakteristischen weifsen Ring — einige eigelbfreie Margarinen und auch eine Butterausschüttlung lieferten voluminöse, flockige Trübungen — um so deutlicher sich abheben liefs. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 284—94. [8/6.*] Vortrag auf d. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in Berlin.) DÜSTERBEHN.

J. J. A. Wijs, *Die Jodzahl des Baumwollsamenöles, des Erdnufsöles und einiger anderer Öle und Fette.* Die Jodzahlen wurden nach Vfs. JCl-Eg.-Methode bestimmt. Vier aus Frankreich erhaltene Sorten Baumwollsamenöl hatten 109,3—112,3 Jodzahl, 20 Sorten des Rotterdamer Handels 106,0—113,1 bei einer D^{20}. 0,9174—0,9225. Beziehungen zwischen Jodzahl u. Dichte konnten nicht beobachtet werden. Durch die Raffination scheint die Jodzahl zu steigen. Vier Proben Baumwollstearin hatten 88,3—95,0 Jodzahl.

20 Proben selbst fabrikmäfsig hergestellter Erdnufsöle erster Pressung hatten 85,0—99,1 Jodzahl und D^{20}. 0,9118—0,9153. Die Jodzahl steigt deutlich mit zunehmender D. 15 Nachpressungsöle hatten 85,5—96,9 Jodzahl bei D^{20}. 0,9124 bis 0,9155. Die Beziehung zwischen Jodzahl u. D. ist auch hier deutlich zu erkennen, wenn auch weniger vollkommen, als bei Ölen erster Pressung. Bei nordwest-afrikanischen Erdnufsölen findet man öfters Jodzahlen von gleicher Höhe wie beim Olivenöl. Eine durch Abpressen in der Kälte erhaltene Probe Margarine d'arachide hatte F. 21,5° und 79,4 Jodzahl.

Zur Vermehrung des veröffentlichten Zahlenmaterials teilt Vf. noch folgende Jodzahlen von Handelsproben mit: 6 Olivenöle 82,0—86,6, 3 Mandelöle 98,2—100,4, 2 Öle aus süfsen Mandeln gepreſst 98,5—100,2, 1 Pfirsichkernöl 110,1, 1 Aprikosenöl 100,1, 5 kaltgepreſste Ricinusöle 86,2—87,1, 3 Crotonöle 106,6—109,1, 1 Bucheckernöl 120,1, 1 Walnufsöl 152,0, 1 Bankulnufsöl 146,0, 1 kaltgepreſstes Rüböl 103,6, 3 Lorbeeröle 75,0—78,4, 3 Muskatnufsöle europäischer Fabrikate 48,8—59,7—65,1, 10 Kokosfette 8,16—9,32, 6 ausgeschmolzene Schweinefette 54,5—59,9. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 692—97. 1/8. Delft. Holland.) WOY.

Karl Dieterich, *Einiges über die Untersuchungen von Bienenwachs.* Zu dem Artikel von BERG (S. 604) bemerkt Vf., dafs er auf das Verhalten des Wachses bei seiner Lsg. in Chlf. bei der HÜBLschen Jodzahl als Erkennungsmittel stattgehabter Verfälschung schon Chem.-Ztg. **22**. 729; C. **98**. II. 831 aufmerksam gemacht hat. Dafür, dafs eine kürzere Einwirkungszeit als 12 Stunden zu niedrige Jodzahl liefert, müfste BERG ausführlichere Belege beibringen. Bei der STORCHschen Rk. mufs man die Lsg. des Wachses in Essigsäureanhydrid bis zur fast völligen Ausscheidung abkühlen, wenn man nicht sofortige Schwärzung erhalten will. (Chem.-Ztg. **27**. 808—9. 19/8.) WOY.

J. Laborde, *Über die Bestimmung des Ammoniaks in den Weinen und dessen Rolle bei der Unterscheidung der Mistelweine von den Süfsweinen.* GAUTIER und HALPHEN (S. 213) hatten bei der Best. des NH_3 im Wein — Freimachen der flüchtigen Basen durch Magnesia und Überdestillieren derselben bei 100° — infolge der Ggw. cyklischer Basen häufig höhere Resultate erhalten, wenn sie das Destillat titrierten, als wenn sie das NH_3 durch $PtCl_4$ gewichtsanalytisch bestimmten. Vf. hat sich durch eine Reihe von NH_3-Beststt. davon überzeugt, dafs in den von ihm

untersuchten Bordeauxweinen cyklische Basen nicht enthalten sind. Die gravimetrischen und volumetrischen NH_3-Beststt. geben in allen Fällen (bei Mosten, Mistellen, n. und in Ggw. von Mikroben vergorenen Weinen) dasselbe Resultat, gleichviel ob zur Abscheidung der flüchtigen Basen das Verf. von GAUTIER und HALPHEN oder das vom Vf. bereits früher benutzte Verf. von MUNTZ (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 334) angewandt wurde. Es ergab sich weiter, dafs die in ziemlich ammoniakreichen Mosten, deren Zucker zur Hälfte durch rein alkoh. Gärung vergoren war, zurückgebliebene NH_3-Menge gröfser sein kann, als die in vielen nicht vergorenen Mosten enthaltene Menge. Die in einer früheren Arbeit (Ann. Inst. Pasteur **12**. 517; C. **98**. II. 734) bezüglich des NH_3-Gehaltes des Weines aufgestellten Schlufsfolgerungen findet Vf. durch die jetzt wiederholten Beststt. bestätigt. Hiernach wird das im Traubensaft natürlich vorhandene NH_3 im allgemeinen von den Hefen begierig verbraucht. Jedoch können im Wein mehr oder weniger grofse Mengen von NH_3 zurückbleiben, die abhängig sind von der Natur des Mostes, seinem Reichtum an NH_3, der Art der Hefe, den chemischen und physikalischen Gärungsbedingungen und dem Einfluſs, welchen die gleichzeitig sich entw. Krankheitskeime auf die gärende Fl. und die Hefe ausüben. Diese Schlufsfolgerungen gelten auch für die unvollständig vergorenen Weine. Der NH_3-Gehalt der letzteren, und zwar auch derjenigen Süfsweine, welche ohne Ggw. von Mikroben gegoren haben, kann die von GAUTIER u. HALPHEN aufgestellte Grenze von 10 mg pro l bei weitem übersteigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 334—36. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

R. Martin, *Chemische Bestimmung des Alkoholgehaltes der Weine.* Das Verf. beruht auf der Oxydierbarkeit des A. durch K-Dichromat und H_2SO_4 zu Essigsäure nach der Gleichung:

$$2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 + 3C_2H_6O = 3C_2H_4O_2 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O.$$

Man verd. ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Weines mit W., destilliert, leitet die übergehenden Dämpfe in eine mit H_2SO_4 versetzte K-Dichromatlsg. ein und ermittelt nach beendeter Dest. das unverbrauchte Dichromat durch Titrieren mit Ferroammoniumsulfat. (Mon. scient. [4] **17**. 570—71. Aug.) HENLE.

A. Partheil, *Über Vorkommen und Bestimmung der organischen Säuren des Weines.* Die bisher veröffentlichten Methoden zur *Best. der Gesamtmilchsäure im Wein* berücksichtigen die Flüchtigkeit der Milchsäure mit den Wasserdämpfen nicht (vgl. Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 1053; C. **1903**. I. 98) und geben deshalb sämtlich ungenaue Resultate. Eine exakte Methode läfst sich darauf gründen, dafs die n. Ba-Salze der Weinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure in 80%igem A. kl. sind, dafs aus dem vom A. befreiten Filtrat dieser Bariumfällung Milchsäure und Essigsäure mit überhitztem Wasserdampf abdestilliert werden können, und dafs die Best. dieser beiden SS. mit Hilfe der Kohlenoxydrk. (l. c.) keine Schwierigkeiten bietet. — Man erhitzt 50 ccm Wein in einer Porzellanschale mit einem geringen Überschufs von Barytw. ½ Stunde auf dem Wasserbade, um vorhandenes Milchsäureanhydrid zu verseifen, versetzt die Fl. mit einigen ccm $BaCl_2$-Lsg., neutralisiert wieder mit Barytw. und dampft auf etwa 20 ccm ein. Diesen Rückstand spült man in einen graduierten Zylinder, füllt mit W. auf 50 ccm auf, setzt 150 ccm 96%ig. A. zu, schüttelt kräftig um, filtriert sofort in eine Porzellanschale, wäscht den Filterrückstand gründlich mit einem Gemisch aus 1 Tl. W. und 3 Tln. 96%ig. A. aus und engt das vereinigte Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Den Rückstand bringt man in einen Kolben, säuert ihn mit einigen Tropfen Phosphorsäure an und unterwirft ihn der Dest. mit überhitztem Wasserdampf. Das Destillat, welches die Milchsäure und Essigsäure enthält, versetzt man mit einem Überschufs von

Barytw., engt auf ein kleines Volumen ein, filtriert, dampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit konz. H_2SO_4 und mifst das entstehende CO. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 304—8. [4/6.*] Vortrag auf d. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in Berlin.) DÜSTERB.

L. Monfet, *Freie und an Schwefel gebundene Phenole; Methode für deren Bestimmung.* Man mufs zur Best. den Harn oder die Fäces von 24 Stunden nehmen. Auf 100 ccm durch Tierkohle entfärbten Harns setzt man 2 ccm Essigsäure und 10 ccm Bleiessig zu und filtriert. 55 ccm des Filtrates, mit dest. W. verd., werden mit NH_3 bis zur völligen Ausfällung des Bleies versetzt, der Nd. wird in 5 ccm HNO_3 gel., die Lsg. mit W. auf 50 ccm gebracht und 5 Min. gekocht. Nach dem Erkalten fügt man nach und nach 10—15 ccm gesättigte K_2CO_3-Lsg. hinzu, filtriert u. füllt das Filtrat auf 100 ccm auf. Das darin vorhandene Kaliumsalz der Sulfophenole wird schliefslich in Kaliumpikrat verwandelt und dessen Menge kolorimetrisch festgestellt, indem man die erhaltene Färbung mit derjenigen von typischen Lsgg. von Phenol vergleicht, welche man in gleicher Weise in Kaliumpikrat umgewandelt hat. Die Resultate werden auf Phenol berechnet. — Fäces werden je nach ihrer Konsistenz verd. und mit Weinsäure destilliert. Das Destillat wird mit HNO_3 gekocht und wie oben die Phenole nitriert und bestimmt.

Der Harn enthält nur Spuren von freien Phenolen, die durch Tierkohle zurückgehalten werden; die Fäces sind frei von Sulfophenolverbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 386—87. [10/8.*].) PROSKAUER.

August Fischer, *Beiträge zum Phosphornachweis.* Berichtigung. Auf S. 606 dieser Arbeit mufs es Zeile 16 u. 17 heifsen: „Die Angaben, welche BUSCH betreffs der Dest. gemacht hat (Diss., Dorpat 1892) bestehen wohl zu Recht," und weiter Zeile: „Vf. schliefst sich betreffs dieser S. den Angaben STICHs nicht an." PROSK.

G. Ambühl, *Über die Bestimmung des Bleichgrades weifser Textilprodukte.* Die ostschweizerische Stickindustrie bezieht die Stickböden, d. h. die leichten Baumwollgewebe, auf welche mit der Hand- oder Motorstickmaschine gestickt wird, zum grofsen Teile in ungebleichtem, nur durch das sog. Scouren (Behandlung mit Kalkmilch und verd. S.) vorgereinigtem Zustande aus England. Diese braunen oder rotgelben Gewebe werden mit weifsem Baumwollgarn bestickt, behufs Entfernung vorstehender Härchen gesengt und dann nach dem sog. englischen Verf. gebleicht, wobei sie durch abwechselnde Behandlung mit kaustischer und calcinierter Soda unter Druck (ohne Kalk). mit Seife, Chlorkalk und S. rein weifs hergestellt werden sollen und dabei bei monatelangem Lagern nicht vergilben dürfen. Fertig gebleichte, nicht appretierte Stickereien kommen nun immer häufiger zur Unters., ob sie rein gebleicht sind.

Als erstes Merkmal für die Beurteilung des Bleicherfolges benutzt Vf. die Best. der im gebleichten Gewebe noch verbliebenen Ä. l. Stoffe. Zu ihrer Extraktion dient ein mit Vfs. App. (Chem.-Ztg. **24**. 464; C. **1900**. II. 73) erhaltener, völlig rückstandsfreier Ä. Der Fettgehalt der Bauwollgewebe geht bei tadelloser Bleichung von 1,0—1,5% der Rohware auf 0,1, ja unter 0,008% herab. Vf. nennt eine Probe erstklassig gebleicht, wenn sie nicht mehr als 0,025% Fett enthält. Bei mehr als 0,04% Äther l. Stoffe ist das Gewebe als sicher nicht genügend gebleicht zu bezeichnen.

Ein zweites Merkmal bildet die Best. der an Kalk gebundenen Fettsäuren oder der Kalkseifen. Der durch Ätherextxaktion entfettete Abschnitt wird während einer halben Stunde in verd. HCl (5%ig.) eingelegt, nachher mit reichlichem dest. W. ausgewässert, getrocknet und wiederum mit Ä. in vorher beschriebener Weise extrahiert. Die erhaltenen Fettsäuren werden getrocknet und gewogen, in warmem

A. gel. und unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{20}$-n. Lauge titriert. Die durch Wägung und Titration (als Stearinsäure berechnet, 1 ccm $^1/_{20}$-n. Lauge = 0,0142 g Fettsäure) gefundenen Werte stimmen meistens annähernd, oft genau überein. Tadellos ausgewaschene, von Seiferückständen möglichst befreite, gebleichte Textilstoffe liefern nach dieser Methode 0,03—0,04% Fettsäuren. Die Ware wird bei mehr als 0,08% Fettsäuren als ungenügend ausgewaschen, bei mehr als 0,12% völlig mangelhaft bezeichnet. Ein drittes Merkmal ist die Best. der Asche, welche normalerweise 0,03—0,05% beträgt. Eine Reihe von Beispielen erläutert die Brauchbarkeit dieser Prüfungsweise. (Chem.-Ztg. **27**. 792—93. 12/8. St. Gallen.) Woy.

Technische Chemie.

O. Kröhnke, *Über die Wirkungsweise des Oxydationsverfahrens bei der Abwasserreinigung.* Vf. prüft die aufgestellte Theorie, wonach bei der Abwasserreinigung durch das Oxydationsverfahren Ab- und Adsorptionswirkungen hervorragend beteiligt sind, auf ihre Haltbarkeit, weil er glaubt, daſs sie mancherlei Verwirrung und Verkennung der wirklichen, bei dem biologischen Verf. in Frage kommenden Reinigungsfaktoren hervorzurufen geeignet sei. Zunächst geht Vf. auf die Entw. des Verf. und der von anderen Forschern aufgestellten Theorien ein. Entgegen der Theorie von den Ab- u. Adsorptionsvorgängen in den Kontaktbetten glaubt Vf., daſs die mit dem Verf. erzielten überaus günstigen Reinigungseffekte vorwiegend Oxydationswirkungen und dem zugeführten Luftsauerstoff zuzuschreiben sind. Welche Bedeutung der Beschaffenheit der Füllmaterialien hierbei zukommt, läſst Vf. unentschieden; sie können z. B. mechanisch wirken oder auch als Luftreservoire fungieren. Es sei wissenschaftlich rationeller katalytische Wirkungen in den Oxydationskörpern mit anzunehmen, als Ad- u. Absorptionswirkungen, sei es mit, sei es ohne Mikroben. (Das Wasser **1903**. Heft 6. Sep. v. Vf.) Prosk.

K. Friedrich, *Silber in calciniertem Borax des Handels.* Vf. hat in mehreren Proben calcinierten Borax der Firma Dietz & Richter-Leipzig Silber, und zwar in metallischer Form u. im Gewicht von 3—6,2 g pro Tonne aufgefunden. Andere Proben derselben Firma waren frei, ebenso Proben anderer Firmen. Borkalk von Ascotan u. Arequipa, wie auch Pandermit aus Kleinasien waren silberfrei. Daher dürfte der Silbergehalt nicht dem Rohmaterial entstammen, sondern durch zufällige Verunreinigung in den calcinierten Borax hineingekommen sein. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **62**. 399—40. 14/8. Freiburg i. S. Metallurg. Lab. d. kgl. Bergakad.) Woy.

James Swinburne, *Chlorschmelze und Elektrolyse.* Vf. hat für die Aufarbeitung sulfidischer Erze ein neues Verf. ausgearbeitet. Die Erze werden in gut verschlieſsbaren Tongefäſsen oder ausgekleideten Eisengefäſsen chloriert, wobei sie sich bis zum Schmelzen erhitzen, u. Schwefel abdestilliert u. für sich aufgefangen wird. Erz und Chlor werden kontinuierlich zugeführt, letzteres von unten durch eine Pumpe eingeblasen. Die Erhitzung wird durch deren gegenseitiges Verhältnis geregelt. Bei zu niedriger Temperatur könnte sich Chlorschwefel bilden, bei zu hoher würden Chloride sich mit dem Schwefel verflüchtigen. Jedoch muſs stets ein Erzüberschuſs vorhanden sein, welcher erst zum Schluſs verbraucht wird. Ein Zeichen, daſs das Erz verbraucht ist, besteht in dem Auftreten brauner Eisenchloriddämpfe, welche besonders abgeleitet werden. Sobald solche auftreten, wird die Charge abgelassen und kühlt aus. Je nach der Art der verarbeiteten Erze besteht die Schmelze aus Chloriden von Pb, Zn, Fe, Mn, Cu, Ag und Gangart, welches in der Schmelze während des Prozesses umherschwimmt. Man löst in W. u. filtriert

von Chlorblei, Chlorsilber und Gangart ab, trennt letztere ab und schmilzt erstere mit metallischer Bleizugabe, wodurch alle Edelmetalle in den Regulus übergehen. Darauf schmilzt man das Bleichlorid mit metallischem Zink, wodurch man reines Blei und Chlorzink erhält, welches für die Elektrolyse fertig ist. Im Filtrate der ersten Lsg. ist noch etwas Silber und Blei, welche durch Kupferschwamm niedergeschlagen werden. Kupfer wird durch metallisches Zink ausgeschieden. Es verbleiben noch Fe, Mn, Zn in Lsg. Man führt Fe durch Chlorierung in die Oxydform über und fällt es als Fe_2O_3 durch Zinkoxydzugabe. Bei weiterer Chlorierung in Ggw. von ZnO fällt Mn als MnO_2. Die nunmehr reine Chlorzinklsg. wird eingedampft und elektrolysiert. Vf. gibt einen Kostenanschlag seines Verf., nach welchem sich dasselbe sehr günstig stellt. (Chem. News **88**. 63—66. 7/8. 73—75. 14/8. [30/6.*] Vortrag in der Faraday Soc.) WOY.

Gustave Gin, *Zur Elektrometallurgie des Aluminiums.* Vf. bespricht die Bedingungen, unter denen sich Aluminiumsalze in feurigem Flusse am besten elektrolysieren lassen. Er kommt zu dem Ergebnis, daſs für die Herstellungskosten des Al nicht so sehr der Verbrauch an elektrischer Kraft, als der Preis des Ausgangsmaterials bestimmend sei. Bei der Elektrolyse eines Gemisches von künstlichem Kryolith und Aluminiumsulfid hat Vf., wenn der Prozeſs vorzeitig unterbrochen wurde, ein Aluminiumsulfür als deutlich kristallinische, hell braunrote Substanz beobachtet. (Chem. News **88**. 62—63. 7/8. Vortrag in der Sektion X des 5. intern. Kongresses zu Berlin.) WOY.

Joseph Fries, *Über den Wassergehalt im lagernden Mals.* Trotz teilweiser sehr langer Lagerzeit — bis zu 6 Monaten — lieſs sich ein Steigen des Wassergehaltes im Malze an der Oberfläche des Kastens, wo dasselbe also ständig der Luft ausgesetzt ist, auf 8—10% (von 1,5—2% beim Einputzen in die Kästen) feststellen. Die verlangte Grenze von 5% wurde durchweg schon, auch bei den ältesten Malzen, bei nur 20 cm unter der Oberfläche des Kastens nicht mehr erreicht. Von 50 cm unter der Oberfläche an ist überall nur mehr eine ganz geringe Wasseraufnahme (bis zu 1%) bemerkbar. Das W. wird vom Malz hauptsächlich im Anfange seiner Einlagerung aufgenommen. Unterschiede sind erklärbar durch Witterungseinflüsse während verschiedener Jahreszeiten, Auseinanderputzen des Malzes in mehrere Kästen, nicht regelmäſsiges Einputzen in denselben Kasten u. dgl. mehr. (Z. ges. Brauw. **26**. 553—54.) PROSKAUER.

Edmund Knecht, *Zur Theorie des Färbens.* Veranlaſst durch die Publikation von v. GEORGIEVICS (s. S. 162 u. 470) hat der Vf. die von ihm früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1022; C. **1902**. I. 956) beschriebenen Verss. bezüglich des Auffärbens basischer Farbstoffe auf tierischen Fasern nochmals wiederholt, und dabei sind die früheren Resultate bestätigt worden. v. GEORGIEVICS hat auch die Beobachtung gemacht, daſs Nachtblau selbst (ohne Vermittlung von Wolle oder Seide) nach Behandlung mit Barythydrat und Ausfällen des Baryts mit CO_2 eine Lsg. liefert, die, auf ein kleines Volumen eingeengt, mit basischen Farbstoffen die gleichen Ndd. erzeugt wie die von den gefärbten Fasern abgezogenen und ebenso behandelten Farblsgg. Der Vf. hat diesen Vers. nachgeprüft und gefunden, daſs es sich in beiden Fällen keineswegs um gleichartige Ndd. handelt. Bei der Beobachtung von v. GEORGIEVICS dürfte es sich um ein einfaches Aussalzen der Farbstoffe handeln, während die nach KNECHT erhaltenen Ndd. nicht wasserl. sind. Der Vf. hält daher seine früheren Schluſsfolgerungen aufrecht. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 310—11. 15/8. Manchester. Municipal School of Technol.) PRAGER.

Carl Knapstein, *Zerstäubungsverfahren beim Färben von Stoffen und Ketten.*

Unter Bezugnahme auf den Vortrag von LEPETIT (s. S. 163) über das Zerstäubungsverf. von CADGÈNE beschreibt der Vf. ein von ihm bereits in den Jahren 1895 u. 1896 ausgearbeitetes u. ausgeübtes Zerstäubungsverf. (Färberzeitung **14**. 296—98. 15/8. Crefeld.) PRAGER.

A. L. Lumière u. **A. Seyewetz**, *Über die Anwendung des Acetons als Ersatzmittel der Alkalien in den photographischen Entwicklern.* Vff. können die Berechtigung der Einwände EICHENGRÜNs (S. 608) nicht anerkennen u. halten ihre Theorie aufrecht. (Mon. scient. [4] **17**. 568—70. Aug.) HENLE.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12g. Nr. 143828 vom 2/4. 1901. [1/9. 1903].

O. Dieffenbach, Darmstadt, *Ausführungsform chemischer Kontaktverfahren.* Es ist eine bekannte Tatsache, daſs bei Kontaktprozessen, z. B. beim DEACON-Prozeſs, die lebhafteste Rk. zunächst im ersten Teil des mit der Kontaktsubstanz (mit Kupferchlorid getränkten Tonkugeln) gefüllten App. stattfindet, wobei die Temperatur an dieser Stelle infolge der Reaktionswärme stark ansteigt, wodurch ein groſser Teil des Kupfersalzes verflüchtigt und von dem Gasstrom mit fortgerissen wird, um sich, sobald es an kältere Stellen kommt, wieder in der Tonsubstanz abzusetzen. In dem Maſse nun, wie die vorderen Tonkörper an Kupfersalz verarmen, verschiebt sich die Hauptreaktionsstelle und damit auch die Maximaltemperatur in der Stromrichtung des App., so daſs das Kupfersalz immer weiter vorgetrieben wird. Wenn schlieſslich auch die letzten Partien des App. auf eine Temperatur gekommen sind, die über der Verflüchtigungstemperatur des Kupferchlorids liegt, geht dasselbe zum mehr oder minder groſsen Teil mit dem Gasstrom hinaus, u. es gehen auf diese Weise im Laufe weniger Wochen etwa $^1/_8$—$^3/_4$ des in dem DEACON-App. befindlichen Kupfersalzes verloren, womit selbstverständlich die Ausbeute an Chlor erheblich abnimmt. Zwecks Erzielung eines gleichmäſsigen Betriebs, einer möglichst vollkommenen Ausnutzung der Reaktionswärme, einer Verbesserung der Ausbeuten, der Vermeidung von Verlusten an Kontaktsubstanz etc. in solchen App. werden nun Apparatensysteme angewendet, bei denen die in der Richtung des Gasstroms sich verschiebende Hauptrk., bezw. Maximaltemperatur stets in der gleichen Richtung fortschreitet, um auf diese Weise im Kreislauf immer wieder zu dem ursprünglichen Ausgangspunkt zurückzukehren. Dabei verschiebt man entsprechend der Verschiebung der Hauptrk. die Gasein- u. -austrittsstellen derart, daſs die Gase stets in zur Erreichung des vorgesehenen Zwecks genügender Entfernung von der Zone der Hauptrk. ein- und austreten. Man erhält auf diese Weise ein in sich zurückkehrendes Apparatensystem, welches aus zwei oder mehreren in beliebiger Weise miteinander verbundenen Zersetzern bestehen kann. Man kann ferner statt mehrerer miteinander verbundener einen einzigen, in sich zurückkehrenden App. von beliebiger Form verwenden, der mit geeigneten Gaseintritts- und -austrittsöffnungen versehen, event. durch Scheidewände in zwei oder mehrere Abteilungen geteilt ist und dazu Vorrichtungen enthält, die dem Gasstrom seine Richtung vorschreiben. Ein solcher App. kann z. B. nach dem System des Ringofens konstruiert sein und in ähnlicher Weise wie dieser funktionieren. Kurz, es sind die verschiedensten Ausführungsformen möglich. Wesentlich ist allein nur, daſs der

Prozefs immer in der gleichen Richtung fortschreitet u. so immer wieder zu dem ursprünglichen Ausgangspunkt zurückkehrt.

Kl. 12q. Nr. 144634 vom 21/2. 1901. [1/9. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 136777 vom 22/8. 1900; vgl. früheres Zus.-Pat. 136778, C. **1902**. II. 1375.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung monoalkylierter Amidoanthrachinone.* Wenn man in dem Verf. der Patente 136777 u. 136778 die sekundären aliphatischen Amine durch primäre aliphatische Amine ersetzt, so gelangt man nun zu vollständig analogen Prodd. (monoalkylierten Amidoanthrachinonen), die sich ebenso wie die Prodd. der genannten Patente vor den Kodensationsprodd. der aromatischen Amine durch eine erheblich gröfsere Basicität auszeichnen und teils direkt als Farbstoffe, teils als Ausgangskörper zur Darst. neuer Farbstoffe verwendbar sind. — Beispiele: *α-Methylamidoanthrachinon*, aus α-Nitro- oder α-Chlor- oder α-Bromanthrachinon und alkoh. Monomethylaminlsg., schöne gelbrote Nadeln, F. 167°, l. in Chlf., gelbrot, etwas schwerer l. in Eg., ebenso. — *β-Methylamidoanthrachinon*, aus β-Chloranthrachinon und Methylamin, hochrote Nadeln, l. in Chlf. orangegelb, weniger l. in Eg. — *α-Methylamido-β-methylanthrachinon*, aus Nitro-β-methylanthrachinon und Methylamin, lange, glänzende Nadeln, F. 114°, l. in Chlf. und weniger l. in Eg., orangegelb. — *α-Amylamidoanthrachinon*, aus α-Nitro- oder α-Chlor- oder α-Bromanthrachinon und Amylamin, lange, braunrote Nadeln, F. 90°, l. in Chlf. und weniger l. in Eg., blaurot. — *α-Benzylamidoanthrachinon*, aus α-Nitro- oder α-Chlor- oder α-Bromanthrachinon und Benzylamin, orangerote Blättchen, F. 188°, l. in Chlf. u. weniger l. in Eg., orangerot. — *α-Methylamidoanthrachinon-α-sulfosäure*, aus Nitroanthrachinon-α-sulfosäure und Methylamin; das Natriumsalz bildet schöne bronzeglänzende Nadeln, die freie S. farblose, perlmutterglänzende Nadeln, l. in Wasser violettrot, unl. in Chlf., l. in Eg., blaurot. — *α-Äthylamidoanthrachinon-α-sulfosäure*, analog der vorigen, wl. in Eg. — *1,5-Nitromethylamidoanthrachinon* (Pat. 126542, vgl. C. **1901**. II. 1373), aus 1 Mol. 1,5-Dinitroanthrachinon u. 1 Mol. Methylamin, glänzende Nadeln mit violettem Oberflächenschimmer, l. in Chlf., blaurot, ebenso in Eg., aber etwas weniger l. — *1,8-Nitromethylamidoanthrachinon*, analog dem vorigen, aus Pyridin in glänzenden, granatroten Nadeln, l. in Chlf. u. weniger l. in Eg., funchsinrot. — *1,8-Nitroäthylamidoanthrachinon*, analog dem vorigen, glänzend braune Nadeln. Eigenschaften wie beim vorigen. — *Sym. 1,5-Dimethyldiamidoanthrachinon*, aus 1 Mol. 1,5-Dinitro- oder 1,5-Dichlor- oder 1,5-Dibromanthrachinon und 2 Mol. Methylamin, aufserordentlich schöne goldglänzende Nadeln, l. in Chlf. und wl. in Eg., bläulichrot. — *Sym. 1,8-Dimethyldiamidoanthrachinon*, analog dem vorigen, aus Pyridin prachtvolle, zolllange, grünglänzende Prismen, l. in Chlf. und wl. in Eg., rotviolett. — *1,4-Brommethylamidoanthrachinon*, aus 1 Mol. 1,4-Bromnitroanthrachinon und 1 Mol. Methylamin, aus Pyridin lange, braunrote Nadeln, F. 192° (in der Mutterlauge befinden sich geringe Mengen von durch Austausch des Bromatoms entstandenen 1,4-Nitromonomethylamidoanthrachinon), l. in Chlf. und weniger l. in Eg., gelblichrot. — *1,5-Brommethylamidoanthrachinon*, aus 1 Mol. 1,5-Dibromanthrachinon und 1 Mol. Methylamin, braunrote, goldglänzende Nadeln, l. in Chlf. und weniger l. in Eg., bläulichrot. — *1,5-Chlormethylamidoanthrachinon*, analog dem vorigen, mit gleichen Eigenschaften. — *1,4-Oxymethylamidoanthrachinon*, aus 1 Mol. Chinizarin und 1 Mol. Methylamin, bronzeglänzende Kristalle, l. in Chlf. u. weniger l. in Eg., violett. — *Sym. 1,4,5,8-Tetramethyltetramidoanthrachinon*, aus 1,5-Dichlor-4,8-dinitroanthrachinon und 4 Mol. Methylamin, kleinkristallinischer Nd., l. in Chlf. und weniger l. in Eg., blau. — *1,5-Dinitro-4,8-dimethyldiamidoanthrachinon*, aus Dinitroanthrarufinmethyläther u. Methylamin bei Wasserbadtemperatur, aus Pyridin

braune, grünschimmernde Kristalle, l. in Chlf. u. weniger l. in Eg., rot. — *1-Nitro-4,5,8-trimethyltriamidoanthrachinon*, wie der vorige bei 170—180°, bronzeglänzende Kristalle, l. in Chlf. und weniger l. in Eg. blaugrün.

Einwirkungsprodukt von Methylamin auf bromiertes α-p-Toluidoanthrachinon (Pat. 115048, vgl. C. **1900**. II. 1093), aus Chlf. + Lg. dunkelblaue, metallglänzende Tafeln, l. in Chlf. u. weniger l. in Eg., reinblau. — *Einwirkungsprod. von Methylamin auf bromiertes 1,5-Dianilidoanthrachinon*, durch Bromieren der Sulfosäure erhalten, Pat. 126136 (vgl. C. **1901**. II. 1138), l. in Chlf. u. weniger l. in Eg. blaugrün. — *1,8-Trimethyldiamidoanthrachinon*, $NH \cdot CH_3^8 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle C_6H_3 \cdot N \cdot (CH_3)_2$, aus 1,8-Nitrodimethylamidoanthrachinon (Hauptpatent 136777) u. Methylamin, aus Pyridin + A. + W. bronzeglänzende Blätter, l. in Chlf. und weniger l. in Eg., fuchsinrot. — *1,5-Methylamidobenzylamidoanthrachinon*, aus 1,5-Nitromethylamidoanthrachinon u. Benzylamin, rotbraune Kristalle, l. in Chlf. u. weniger l. in Eg., bläulichrot. Die neuen Körper sind mehr oder weniger l. in Salzsäure; beim Verdünnen dieser meist wenig bis rot gefärbten Lsgg. mit W. scheiden sich zum Teil farbige (blau bis rote) Ndd. ab, zum Teil wird die Lsg. dunkler gefärbt; die Lsgg. in 40%ig. Oleum sind teils blau, grün, gelb und rot.

Kl. 40a. Nr. 144607 vom 1/7. 1902. [28/8. 1903].

Wilhelm Borchers und **Lorenz Stockem**, Aachen, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Calcium*. Die elektrolytische Gewinnung des Calciums aus seinen geschmolzenen Salzen, insbesondere dem Calciumchlorid, geschieht in der Weise, daſs die Temperatur der Schmelze namentlich an der Kathode etwas unter dem Schmelzpunkt des metallischen Calciums gehalten wird, wobei die Abscheidung des letzteren in schwammigem Zustande erfolgt. Der gebildete Metallschwamm wird vorteilhaft vor dem Ausheben innerhalb der Schmelze selbst durch Pressen, z. B. mittels einer breitbackigen, vorher erhitzten Zange, verdichtet. Zur Ausführung des Verf. dient ein einfacher elektrischer Ofen, dessen Wandung aus einem Kohlencylinder besteht, welcher mit dem positiven Pol der Stromquelle leitend verbunden ist. Der Cylinder ist nach unten durch einen Kühlkörper geschlossen und von letzterem durch einen Toncylinder isoliert. Als Kathode dient ein eiserner Stab, welcher am Kühlkörper befestigt ist und nach oben in die Schmelze hineinragt. Der Boden des Schmelzgefäſses wird zur sicheren Abdichtung nach unten mit einer dünnen Lage Fluſsspat ausgestampft, welcher wegen seines höheren Schmelzpunktes und infolge der Kühlung gröſstenteils fest bleibt. Der so vorbereitete Ofen wird mit trocknem Calciumchlorid beschickt und das Schmelzen dadurch eingeleitet, daſs zwischem dem Kohlencylinder und dem eisernen Stab mehrere aus dünnen Kohlenstäbchen bestehende Erhitzungswiderstände eingesetzt werden, welche nach erfolgtem Schmelzen des Elektrolyten wieder herausgenommen werden, worauf die Elektrolyse sofort beginnt.

Kl. 40b. Nr. 144340 vom 2/7. 1902. [1/9. 1903].

Isabellen-Hütte, G. m. b. H., Dillenburg, Hessen-Nassau, *Manganaluminiumbronze*. In dieser Manganaluminiumbronze erreichen die magnetischen Eigenschaften, die Al-haltiges Mangankupfer bei höherem Mangangehalt erlangen kann, ihr Maximum, wenn der Aluminiumgehalt die Hälfte des Mangangehalts beträgt. Aber auch manganarme Mangankupfer (von 10% Mn und weniger) bekommen wertvolle Eigenschaften, wenn man den Aluminiumgehalt so weit steigert, daſs er die Hälfte des Mangangehalts beträgt, bezw. daſs auf 1 Atom Mn ein volles Atom Al kommt. So wird der Bruch homogen hell und feinkörnig, der Guſs wird dichter, und die Festigkeitseigenschaften werden günstiger, so daſs z. B. bei 300° noch ähnliche

Festigkeitseigenschaften festgestellt werden konnten wie bei Zimmertemperatur. Zwecks Erhöhung ihrer Gieſsfähigkeit und Verbesserung in ihren mechanischen Eigenschaften können der Bronze noch andere Metalle wie Blei, Zink oder Nickel zugesetzt werden, wesentlich ist nur, daſs der Aluminiumgehalt die Hälfte des Mangangehalts beträgt.

Kl. 40b. Nr. 144584 vom 2/7. 1902. [29/8. 1903].

Isabellen-Hütte, G. m. b. H., Dillenburg, Hessen-Nassau, *Verfahren zur Darstellung magnetisierbarer Manganlegierungen.* Gewöhnliches metallisches Mangan ist an sich unmagnetisch; führt man nun in Mangan die Elemente Aluminium, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut oder Bor ein, so erhält man magnetisierbare Legierungen, wenn dieselben mindestens 3% der genannten Elemente und in der Regel nicht weniger als 9% Mangan enthalten; diese Legierungen können auch in Kupfer oder andere an sich unmagnetischen Metallen aufgelöst werden, wobei ein Material resultiert, dessen Magnetisierbarkeit in einzelnen Fällen diejenige des Guſseisens erreicht oder übertrifft. Auſserdem besitzen die neuen Manganlegierungen ein geringes, das Entstehen von Foucaultströmen erschwerendes elektrisches Leitvermögen u. eine geringe Hysteresis, worin ihre praktische Bedeutung liegt. Die magnetischen Eigenschaften können noch dadurch erhöht werden, daſs man die Legierungen auf eine Temperatur erhitzt, die niedriger als diejenige Temperatur zu wählen ist, bei welcher die betreffende Legierung anfängt unmagnetisch zu werden. Diese *Umwandlungspunkte* werden erniedrigt, und die mechanischen, elektrischen oder magnetischen Eigenschaften können noch günstiger gestaltet werden durch Zusatz weiterer Metalle, insbesondere Blei.

Kl. 40b. Nr. 144777 vom 18/1. 1902. [1/9. 1903].

Les Établissements Poulenc Frères, Paris, und **Maurice Mealans**, Ablon, *Verfahren zur Herstellung von Calciumaluminiumlegierungen mit hohem Calciumgehalt.* Aluminiumcalciumlegierungen mit geringem Calciumgehalt, welche aber die wesentlichen Eigenschaften des Calciums nicht besitzen, sind bekannt. Calciumaluminiumlegierungen mit hohem Ca-Gehalt (bis zu 97%), werden nun erhalten durch Elektrolyse von Calciumchlorid in Ggw. einer schmelzflüssigen Kathode aus Aluminium, wobei sich die gebildete Legierung auf der Oberfläche des Elektrolyten schwimmend ansammelt u. von dort entfernt werden kann. Das Verf. stellt sich als eine Übertragung der bekannten Elektrolyse von Halogenverbb., z. B. des Magnesiums unter Anwendung von schmelzflüssigem Aluminium als Kathode (Pat. 121802, vgl. C. **1901**. II. 155) dar.

Kl. 53i. Nr. 144217 vom 5/4. 1902. [29/8. 1903].

Eugène Donard u. **Henri Labbé**, Paris, *Verfahren zur Abscheidung von stickstoffhaltigen Substanzen u. Fett aus Mais oder dessen Rückständen unter Gewinnung eines einheitlichen Eiweiſsstoffes.* Mais oder dessen Rückstände werden mit höheren AA. (Propyl-, Isobutyl-, Amylalkohol) in der Siedehitze behandelt, worauf aus der erhaltenen Lsg. der neue Eiweiſsstoff durch ein geeignetes Fällungsmittel, insbesondere PAe. oder Kohlenstofftetrachlorid, ausgefällt und zwecks vollständiger Entfernung des Lösungsmittels zweckmäſsig mit dem reinen Fällungsmittel ausgewaschen wird. Nach dem Waschen wird die M. in einer Vakuumtrockenvorrichtung, deren Temperatur man allmählich auf 105—110° steigert, getrocknet. Das neue Prod., ein weiſses, leichtes Pulver, ist völlig geschmack- u. geruchlos, unbegrenzt haltbar u. löst sich unter dem Einfluſs verdauungsfördernder Fermente vollständig auf u. stellt somit auch in Anbetracht seines hohen Stickstoffgehaltes (15,5—16%) eine Nährsubstanz ersten Ranges dar. In der alkoh. Lsg. ist nach dem Ausfällen

des Eiweifsstoffes das Maisöl noch gel. und kann daraus gewonnen werden. Der ausgelaugte Mais eignet sich wegen der Entfernung des Öles u. der Proteïnstoffe (Eiweifs) gut zur Herst. von *Dünnbier* u. kann hier den Stärkezucker ersetzen.

Kl. 53i. Nr. 144283 vom 5/3. 1899. [29/8. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 93042 vom 14/6. 1895; vgl. früheres Zus.-Pat. 103538, C. **1899**. II. 891.)

Dittmar Finkler, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Eiweifs aus eiweifshaltigen Materialien.* Um Eiweifs aus eiweifshaltigen Materialien, insbesondere Muskelfleisch in möglichst dauerhafter u. von üblem Geschmack freier Form zu gewinnen, ist es erforderlich, den Leim, die leimgebende Substanz, das Fett oder sonstige Verunreinigungen auszuwaschen. Dies geschieht durch Behandlung der betreffenden Materialien, z. B. des Fleischmehles, bezw. der getrockneten Fleischfasern (natürlich kann auch frisches Fleisch verwendet werden) mit entsprechend verd. anorganischen SS. (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) oder organischen SS. bei annähernd Kochtemperatur, dieser selbst oder sie auch überschreitender Temperatur. Dabei darf kein Neutralisieren der SS. bei Beendigung des Prozesses stattfinden, da sonst die oben genannten und darin gelösten Verunreinigungen wieder ausgefällt werden würden; vielmehr müssen die angewandten SS. durch Waschen mit W. oder einer anderen indifferenten Fl. von entsprechend höherer Temperatur ausgewaschen werden, wobei die in den SS. vorhandenen Leim- und Fettteile etc. weggeschwemmt werden. Das eiweifshaltige Material kann auch zunächst einer vorsichtigen Vorbehandlung mit Alkali unterworfen werden, wobei natürlich Eiweifs nicht in Lsg. gehen darf.

Bibliographie.

Klar, M., Technologie der Holzverkohlung und der Fabrikation von Essigsäure, Aceton, Methylalkohol und sonstiger Holzdestillate. Berlin 1903. gr. 8. IX und 240 SS. mit 27 Abbildungen. Mark 7.

König, J., Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genufsmittel. 4. Auflage bearbeitet von **A. Börner**. (3 Bände.) Band I: Chemische Zus. der menschlichen Nahrungs- u. Genufsmittel. Berlin 1903. gr. 8. XVIII u. 1535 SS. mit Abbildungen. Halbfranzband. Mark 36.

Martel, E. A., La Photographie souterraine. Paris 1903. 8. 70 pg. av. 16 planches. Mark 2,50.

Medicus, L., Practicum für Pharmazeuten. Analytische Übungen und Präparate, im Anschlufs an die „Einleitung in die chemische Analyse" u. das Arzneibuch zusammengestellt. 2., verbesserte u. vermehrte Auflage. Tübingen 1903. gr. 8. XII und 264 SS. Mark 4,60.

Meyer, H., Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbb. Berlin 1903. gr. 8. XVI und 700 SS. mit 164 Holzschnitten. Mark 16.

Miller, W. v., und **Kiliani, H.**, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 5., verbesserte Auflage, bearbeitet von **H. Kiliani**. München 1903. 8. XI und 639 SS. mit 1 Spektraltafel und 96 Abbildungen. Mark 10.

Neumeister, R., Betrachtungen über das Wesen der Lebenserscheinungen. Beitrag zum Begriff des Protoplasmas. Jena 1903. gr. 8. IV und 107 SS. Mark 2.

Perret, A., La Chimie dans la nature, dans la vie et dans l'industrie. Paris 1903. 8. av. figures. toile. Mark 2.

Peters, T., Salomon, M., und **Meyer, O.,** Chemische Experimente. Handreichung für Lehrer u. Seminaristen. Halle 1903. gr. 8. X und 277 SS. mit 32 Holzschnitten. Leinenband. Mark 2,80.

Pietsch, M., Katechismus der Chemikalienkunde. 2., neubearbeitete Aufl. Leipzig 1903. 8. VIII und 235 SS. Leinenband. Mark 3.

Reychler, A., Physikalisch-chemische Theorien. Nach der dritten Auflage des Originals bearbeitet von **B. Kühn.** Braunschweig 1903. gr. 8. XII und 389 SS. mit 73 Holzschnitten. Mark 9.

Rimbach, E., Chemisches Praktikum. Bonn 1903. 8. 90 SS. Mark 2.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band VIII. Heft 8: **Rauter, G.,** Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Stuttgart 1903. gr. 8. 46 SS. Mark 1,20.

Schnegg, H., Botanik des täglichen wirtschaftlichen Lebens. Gedrängte Darst. der wichtigsten im Verkehr und Handel erscheinenden Pflanzen u. Pflanzenprodd. Leipzig 1903. gr. 8. XII und 176 SS. Leinenband. Mark 2,75.

Schwalbe, C., Benzoltabellen. Darstellungsmethoden und Eigenschaften der einfacheren, technisch wichtigen Benzolderivate, aus der Literatur zusammengestellt. Berlin 1903. 4. XII und 269 SS. Mark 15.

Seubert, K., Internationale Atomgewichte von 1903. Norm H = 1 und O = 16. Nach den Beschlüssen der Internationalen Atomgewichtskommission herausgegeben. Leipzig 1903. 2 Blatt in-fol. Jedes Blatt Mark 1.

Sexton, A. H., Elementary Textbook of Metallurgy. 3. edition, revised and enlarged. London 1903. 8. 280 pg. with illustrations. cloth. Mark 6,40.

Shenstone, W. A., Course of practical Chemistry. Revised edition of "Laboratory Companion". London 1903. 8 146 pg. cloth. Mark 1,80.

Silbermann, H., Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern 1885—1900. Teil II: Verfahren u. Methoden. Dresden 1903. 4. 692 SS. mit 23 Abbildungen. Mark 36.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1901—1903. 591 und 692 SS. mit 942 Abbildungen. Mark 72.

Tarbouriech, Technique des Analyses chimiques, médicales, industrielles de Produits alimentaires et pharmaceutiques. Paris 1903. 8. av. 81 figures. toile. Mark 5.

Vidal, L., Traité pratique de Photochromie. Paris 1903. 8. X et 328 pg. av. 14 planches (13 coloriées) et 95 figures. Mark 6.

Vieth, P., Die wichtigsten chemischen und physikalischen Verhältnisse der Kuhmilch. Hameln 1903. 1 Tafel in-gr. fol. mit Stäben. Mark 2,50.

Walker, J., Elementare anorganische Chemie. Übersetzt von M. EGKBRECHT und E. BOSE. Braunschweig 1903. 8. VIII und 326 SS. mit 42 Abbildungen. Mark 4,50.

Wassergas, das, und seine Anwendungen. Herausgegeben von der Deutschen Wassergas-Beleuchtungsanstalt, Berlin. Berlin 1903. qu. 8. 117 SS. mit zahlreichen Abbildungen. kart. Mark 1,50.

Watts, W. M., Index of Spectra. Appendix N: Flame-spectrum of Radium, infrared spectra of the Alkalies, ultraviolet-spark-spectrum of Thorium. Manchester 1903. 8. 38 pg. Mark 3,50.

Index of Spectra. Revised edition with appendix A—M. 1889—1900. (Index with appendix A bound in cloth.) Mark 66.

Schluſs der Redaktion: den 31. August 1903.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Zu dem ermässigten Preise von 2 Mark ist von uns zu beziehen:

Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie,

als

Leitfaden und zu Repetitionen

für

Mediziner, Pharmaceuten, Chemiker

von

Dr. Hugo Amsel.

Ein Band von 351 Seiten in kl. Octav.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

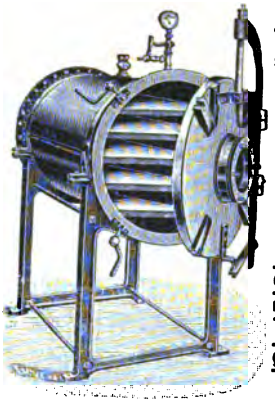
Lager-Kataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. **Chemie I. Reine Chemie.**
No. 413. **Chemie II. Angewandte Chemie.**
No. 414. **Chemie III. Chemische Technologie.**

Auf Verlangen werden diese Kataloge gratis und franko gesandt.

E. A. Lentz, Berlin N. 24. Gr. Hamburgerstr. 2.

Fabrik für Einrichtung chemischer Laboratorien und Fabriken.



Vakuum-Trockenschränke in den verschiedensten Ausführungen mit Entlüftung d. Heizplatt. nach eigenem, patentirt. Verfahren.

Vakuum-Verdampf-Apparate mit flach. Boden, zugleich Trock.-Apparate.

Sämmtliche Apparate und Maschinen für die chemische Industrie.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases
auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende,
welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen
von
D. Djakonow und **W. Lermantoff.**
1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 30 Abbildungen.
Preis 4 Mark.

Paul Bunge,
Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut
gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen
in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

Allgemeiner Deutscher Versicherungs-Verein in Stuttgart.

Auf Gegenseitigkeit. **Gegründet 1875.** **Mit Aktien-Garantie.**

Haftpflicht-, Unfall- u. Lebens-Versicherung.

Gesamtreserven über 30 Millionen Mark. Monatlicher Zugang über 6000 Mitglieder.
Gesamtversicherungsstand mehr als 550 000 Versicherungen.

Zum Abschluss von Versicherungen werden allerorts **Mitarbeiter aus allen Ständen** angenommen und bei berufsmässiger Thätigkeit dauernd gegen feste Bezüge angestellt.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Karlstr. 11.

Soeben erschien und wurde uns zur Verbreitung übergeben:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Von hoher Wichtigkeit für jeden bei der Papierfabrikation Interessierten.

Dr. Sauer und Dr. Göckel,
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Mess-Instrumente** für **Maass-** und **Gasanalyse**, specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preisliste u. Angaben

---

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

J. Plateau,

Statique expérimentale et théorique des Liquides

soumis aux seules forces moléculaires.

2 volumes.

(450 et 494 pgs.), gr. in -8, avec figures. 1873.

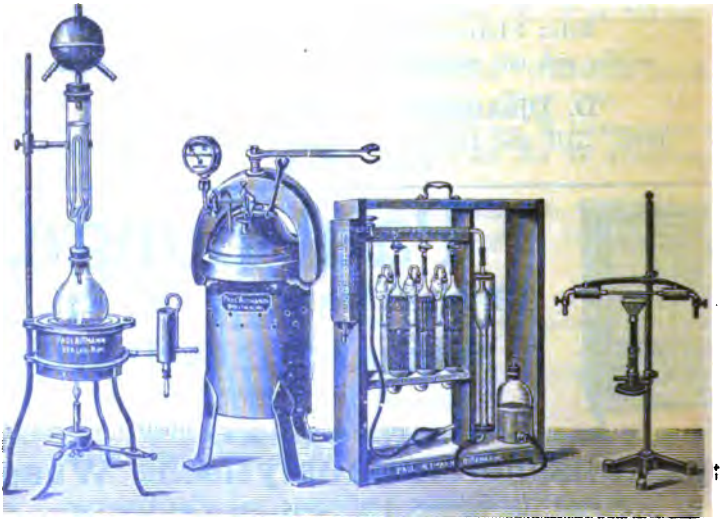
Ermässigter Preis 8 M. (statt 15 frcs.).

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 13. S. 755—780.

Chemisches Central-Blatt.

1903. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

74. Jahrgang (5. Folge. 7. Jahrgang) 1903. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Moissan (H.), Neuer App. für die Darst. reiner Gase 755.

Vigreux (H.), Neuer Waschapp. und neues Sicherheitsrohr 756.

Quennessen (L.), Neuer Gasbrenner 756.

Emter (A.), Kombiniertes Spritz- und Gaswaschrohr 756.

Seger (H.) und Cramer (E.), Beachtenswerter Ersatz für metallene Trockenschränke 757.

Organische Chemie.

Armstrong (H. E.), Mechanismus der Verbrennung 758.

Jolles (A.), Oxydationsverss. an physiologisch wichtigen, stickstoffhaltigen Substanzen 758.

Kötz (A.), Spiess und Stalmann, Fähigkeit der ω-ω-Paraffintetracarbonsäureester zur Ringschließung 758.

Kötz (A.) u. Spiess (P.), B. pentacarbocyklischer Verbb. 758.

Kötz (A.) und Stalmann (G.), Tricarbocyklische Verbb. 759.

Kötz (A.), Spaltungserscheinungen in der Trimethylen- oder Cyklopropangruppe 761.

Brand (K.), Einw. von Alkali und AA. auf o-Chlornitrobzl. 761.

Guyot (A.) u. Granderye (M.), Das diasymmetrische Tetramethyldiaminodiphenylenphenylmethan und der daraus entstehende Farbstoff 761.

Schreiner (O.), Sesquiterpene 762.

Physiologische Chemie.

Braithwaite (J. O.) u. Stevenson (H. E.), Fehlen eines mydriatischen Alkaloids in Lactuca virosa 762.

Alcock (F. H.), Kristalle in Extrakten 762.

Pollard (E. W.), Falsche Cuspariarinde 762.

Jolles (A.), Frauenmilch 762.

von Tappeiner (H.), Eschenbach (M.), Lichtwitz (L.) und Gmeiner, Beeinflussung der Resorption der Fette im Dünndarm durch Arzneimittel 763.

Jodlbauer (A.), Beeinflussung der Resorption von Seifen und Fetten im Dünndarm durch Senföl mit Analyse des Fistelrückstandes 763.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ulpiani (C.) und Sarcoli (L.), Alkoholische Gärung des indischen Feigenmostes

mittels Hefen, die an Fluornatrium gewöhnt sind 763.
Bonnema (A. A.), Gibt es Bakterien, die freien Stickstoff assimilieren, oder ist dies ein chemischer Prozeß? 763.
Kolkwitz (R.), Bau und Leben des Abwasserpilzes Leptomitus lacteus 764.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kolkwitz (R.), Biologische Wasserbeurteilung 765.
Proskauer (B.), Sterilisation des W. durch Ozon in Ozonwasserwerken 765.
Katz (J.), Feuchte Wände und ihre Beseitigung 765.
Ujhelyi (E.), Büffelmilchunterss. auf Fettgehalt 765.
Windisch (R.), Best. des Fettgehaltes in der Büffelmilch 766.
Sidler (F.), Die gebräuchlichsten, in der Schweiz fabrikmäßig hergestellten Milchpräparate 766.
Halphen (G.), Unters. und Unterscheidung stumm gemachter Moste und Likörweine 767.
Mastbaum (H.), V. von Salicylsäure in Weinen sowie in Trauben und anderen Früchten 768.
v. Czadek (O.), Feigenkaffeeunterss. 769.
Schacherl (G.), Zulässigkeit künstlicher Farbstoffe zum Färben von Lebensmitteln 769.
Hockauf (J.), Beobachtungen an Handelsmohnen 770.

Pharmazeutische Chemie.

Welmans (P.), Unters. von Eikonserven 770.
Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 771.
Matthews (H. E.), Vergleich der Dieterichschen Methode der Morphinbest. in Opium mit der Methode der britischen Pharmakopöe 771.

Analytische Chemie.

Raschig (F.), Best. der Schwefelsäure mittels Benzidin 771.
Riegler (E.), Neues Verf., um Jod in seinen Verbb. mit Metallen nachzuweisen 772.
Gautier (A.), Nachw. der geringsten Mengen von Arsen in organischen Substanzen 772.
Wangerin (A.), Farbenrkk. des Narkotins mit Rohrzucker und konzentrierter Schwefelsäure 772.
Ley (H.) u. Dichgans (H.), Neue Methode zur Best. von Zucker 772.
Steinmann (A.), Neue Methode der Zuckerbest. in Schokolade 773.
Leys (A.), Best. der Fettsubstanz in Schokolade, Schokoladenpräparaten, Backwerk, dicker Milch und Käse 773.
Dimmock (A. F.) und Branson (F. W.), Neue Methode der Best. der Harnsäure im Harn 774.

Technische Chemie.

Foster (R. J.), Sicherheitslampen für Bergwerke 774.
Olszewski (K.), Neuer App. zur Verflüssigung des Wasserstoffs 774.
Guillet (L.), Diagramm, welches die Eigenschaften der Nickelstahle angibt 774.
Valenta (E.), Verhalten verschiedener Farblacke aus Teerfarbstoffen als Druckfarben und als Wasserfarben 774.
Kirchhoff (Ch.), Nutzbarmachung von Hochofengasen für Kraftzwecke 775.
Rathgen (F.), Konservierung babylonischer Tontafeln 775. — Konservierung von Bleimedaillen 775.

Patente.

Lucien (A.), Darst. von Schwefelsäure in Bleikammern 776*.
Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Darst. von dreifach gewässertem, reaktionsfähigem Magnesiumcarbonat 776*.
Hall (Ch. M.), Reinigung von Bauxit und anderen unreinen Aluminiumoxyden 776*.
Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Darst. von Oxalaten der Alkalien aus den entsprechenden Formiaten 777*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Dimethyl- und Diäthylaminodimethylphenylpyrazolon 777*.
v. Niessen (Gebrüd.), Darst. von CC-Dialkylbarbitursäuren 778*.
Nikiforoff (A.), Reinigen der durch Zers. von Naphta oder Steinkohlenteer entstandenen Destillationsprodd. 778*.
Knigge (J. H.) u. Van Holt (J. P.), Oberflächenhärtung von Eisen 778*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe 778*.
Maron (D.), Darst. von blauen Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe 779*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Bromindigo 779*.
Bronzefarbenwerke, Akt.-Ges. vorm. Carl Schlenk, Darst. von Aluminium- und anderem Bronzepulver 780*.

Namenregister.

Alcock, F. H. 762.
Armstrong, H. E. 758.
Bonnema, A. A. 763.
Braithwaite, J. O. 762.
Brand, K. 761.
Branson, F. W. 774.
Bronzefarbenwerke, Akt.-Ges. vorm. Carl Schenk 780.
Cramer, E. 757.
Czadek, O. v. 769.
Dichgans, H. 772.
Dimmock, A. F. 774.
Elektrochem. Werke, G. m. b. H. 777.
Emter, A. 756.
Eschenbach, M. 763.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 777. 778. 779.
Foster, R. J. 774.
Gautier, A. 772.
Gmeiner 763.
Granderye, M. 761.
Guillet, L. 774.
Guyot, A. 761.
Hall, Ch. M. 776.

Chemisches Central-Blatt.

1903 Band II. **Nr. 13.** **23. September.**

Apparate.

Henri Moissan, *Beschreibung eines neuen Apparates für die Darstellung reiner Gase.* Soll ein Gas getrocknet werden, so leitet man es durch die beiden Gefäfse *a* u. *b* (Fig. 21) und dann durch den Dreiwegehahn in die Hg-Wanne. Die Form der beiden Gefäfse *a* (30 ccm Fassungsvermögen) und *b* (15 ccm Fassungsvermögen) ist aus der Figur ohne weiteres ersichtlich. Die Aufeinanderfolge von cylindrischen und kugeligen Teilen beim Gefäfs *b* hat den Zweck, in jedem Augenblick die Schnelligkeit des Gasstromes zu ändern, das Gas zu mischen und zu zwingen, sich an den abgekühlten Glasflächen auszubreiten. Diese beiden Gefäfse werden in Dewarsche Kolben gehängt, die mit der entsprechenden Kühlfl. gefüllt sind. Das Trocknen der Gase erfolgt also auf rein physikalischem Wege. Ein mit W. gesättigtes Gas wird bei —50° trocken, wenn es den App. mit einer Geschwindigkeit von 1 l in 10 Minuten passiert. Will man ein Gas ziemlich rasch trocknen, so mufs man den App. verlängern oder noch besser einen aus Metall (Platin oder Messing) gefertigten App. benutzen.

Gereinigt wird das Gas auf analoge Weise. Man verflüssigt das Gas, nachdem es die beiden entsprechend abgekühlten Gefäfse *a* u. *b* passiert hat, in dem Kon-

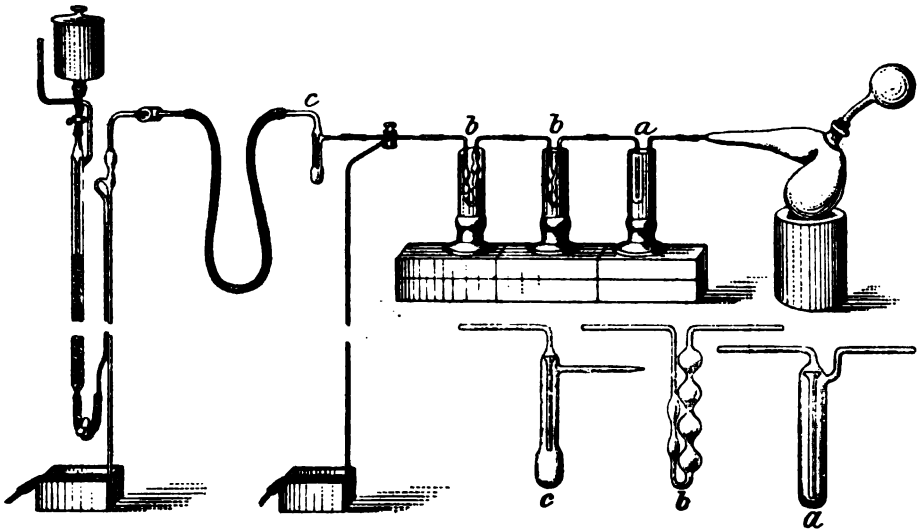


Fig. 21.

densator *c*, hebt die Verb. zwischen dem Entwicklungsgefäfs und dem Kondensator durch Umstellen des Dreiwegehahns auf, bringt das Gas zum Erstarren, evakuiert

den Kondensator mit Hilfe der Hg-Luftpumpe (in besonders peinlichen Fällen ist der Gummischlauch zwischen Pumpe und Kondensator durch ein Bleirohr zu ersetzen), schliefst den Hahn der Pumpe und verbindet den Kondensator durch Umstellen des Dreiwegehahns mit dem zur Hg-Wanne führenden Rohr. Man läfst das erstarrte Gas wieder n. Temperatur annehmen und sammelt es auf, wenn es rein ist, bezw. fraktioniert es, wenn es noch verunreinigt ist. Bei sehr genauen Unterss. mufs nach beendigter Evakuierung das zur Pumpe führende Rohr abgeschmolzen werden, um ein Eindringen von Feuchtigkeit durch den Gummischlauch der Pumpe zu verhüten. Die Einrichtung des kleinen Kondensators *c* ergibt sich aus der Figur von selbst. — Vf. beschreibt im Anschlufs hieran die Darst. von reinem CO_2, HJ, HCl, H_3P, H_2S und NO. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 363—69. [10/8.*].)
DÜSTERBEHN.

H. Vigreux, *Neuer Waschapparat und neues Sicherheitsrohr.* Der App. Fig. 22 dient als Waschapp., wenn man das Gas durch *O* ein- u. durch *S* austreten läfst, als Absorptionsapp., wenn man das Gas den umgekehrten Weg machen läfst. Auf die Wiedergabe eines analog konstruierten vereinfachten Waschapp. kann verzichtet werden, da er, wie Vf. selbst angibt, weniger sicher funktioniert. Bei dem Sicherheitsrohr Fig. 23 ist ein Ansaugen der Sperrfl. selbst bei der heftigsten Absorption unmöglich. Die Einrichtung der App. ist ohne weiteres aus den Figuren zu ersehen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 841—43. 5/8. Lab. f. organ. Chem. d. Sorbonne.)
DÜSTERBEHN.

L. Quennessen, *Neuer Gasbrenner.* Der Bau des Brenners ist aus Fig. 24 ersichtlich. Er dient besonders dazu, konz. Säuren zu erhitzen, z. B. beim Behandeln des quartierten Gold- oder Platinkorns

Fig. 22.

Fig. 23.

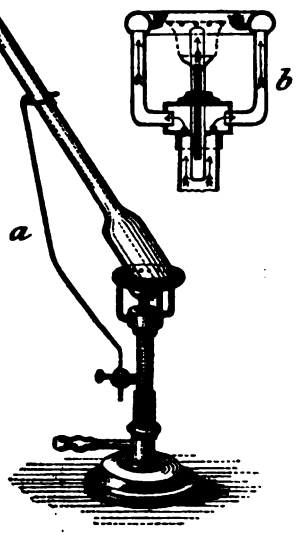


Fig. 24.

mit konz. H_2SO_4 oder bei der Aufschliefsung zur N-Best. nach KJELDAHL. (Chem. News **88**. 66—67. 7/8.)
WOY.

A. Emter, *Kombiniertes Sprits- und Gaswaschrohr.* Die Fig. 25 veranschaulicht die Einrichtung dieses kombinierten Rohres (DRGM. 202408), das gegenüber den bisher erforderlichen 2 Röhren verschiedene Annehmlichkeiten bietet: Man braucht nur eine Stopfenbohrung, kann es in allen beliebigen Gröfsen von Kolben und Flaschen verwenden — das Eintauchrohr z. B. durch ein Stück Glasrohr mit

Gummiverb. entsprechend verlängern — man schränkt das Verdunsten der Fl. ein u. kann bequem damit gießen. Ferner läßt sich das Rohr auch als Zu- und Ableitungsrohr für Gaswaschflaschen benutzen und durch Anbringung eines kurzen Glasrohransatzes mit durchlöcherter Kugel als Gaswaschrohr für feine Gasverteilung sowie schließlich, das durchlöcherte Kugelrohr am Ausflußrohr angesetzt, als Duschenspritzrohr verwenden. (Chem.-Ztg. 27. 826. 22/8. Berlin.) ROTH.

H. Seger und **E. Cramer**, *Ein beachtenswerter Ersatz für metallene Trockenschränke.* Besonders für säurehaltige oder saure Dämpfe entwickelnde Substanzen empfehlen Vff. die durch die Fig. 26 veranschaulichte Einrichtung, die sich seit Jahren bewährt hat. Als Unterlage für diesen Trockenschrank dient ein sogen. Bumbs, eine runde ebene Platte, über den eine Brennkapsel mit dem Boden nach oben zu stehen kommt. In die Mitte des Bodens wurde ein Loch gebohrt, um den Bunsenbrenner durchzuführen. Am unteren Rande der Kapsel sind einige kleine Luftlöcher geschlagen oder gebohrt und gleichzeitig eine etwas größere Öffnung für den Gaszuführungsschlauch. Auf die untere Kapsel kommt ein Ring, aus dem

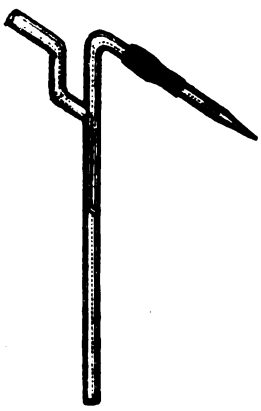


Fig. 25.

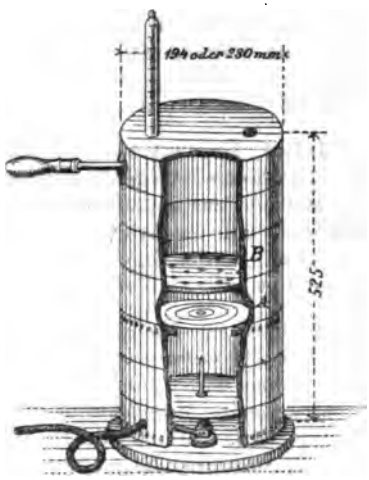


Fig. 26.

ein Stück herausgeschlagen wird, damit eine Öffnung zum Anzünden des Brenners entsteht. Auf diesen Ring kommt wieder eine Kapsel, in deren Boden sich eine große Öffnung befindet, die durch gußeiserne konzentrische Ringe *A* zugedeckt wird. Zum Abziehen der Heizgase wurden in die Kapsel einige Löcher nahe am Boden gebohrt. Der nächste Ring dient dazu, einen Luftraum zu schaffen, der durch das Trockenblech *B*, auf das die zu trocknende Substanz zu stehen kommt, begrenzt wird. Der eigentliche Trockenraum wird aus 2 Ringen und 1 Kapsel gebildet; die Kapsel trägt im Boden, welcher nach oben zu liegen kommt, 2 Löcher, von denen das eine zur Aufnahme des Thermometers, das andere zum Entweichenlassen von Dämpfen dient, und noch einen Griff zur bequemeren Handhabung. Die Trockenofen, die in 2 Größen hergestellt werden, gestatten, den inneren Trockenraum schnell auf die gewünschte Temperatur zu bringen u. ihn bequem dabei zu erhalten. Man kann auch mittels eines Eisenbleches auf den Eisenringen *A* den oberen Trockenraum vom unteren Heizraum abschließen, doch sind bisher durch die Abgase des Bunsenbrenners, an dessen Stelle auch ein BARTHELscher Brenner

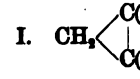
sich verwenden läßt, irgend welche Nachteile bei der Silikatanalyse nicht entstanden. Die sehr porösen Schamottekapseln besitzen noch den Vorzug, daß im Trockenraum sich entwickelnde Dämpfe und Gase leicht durch die Wandung entweichen können. (Chem.-Ztg. **37**. 835—36. 26/8. Berlin. Chem. Lab. für Tonindustrie.) ROTH.

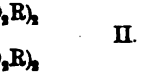
Organische Chemie.

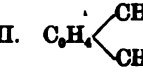
Henry E. Armstrong, *Mechanismus der Verbrennung.* Die Beobachtung von BONE und WHEELE (s. S. 334), daß bei der Verbrennung von *Methan* mit gasförmigem O *Formaldehyd* entsteht, gibt dem Vf. Veranlassung, erneut seine Theorie zu entwickeln, wonach „chemische Umsetzung" und „Elektrolyse" äquivalente Ausdrücke sind. Die Oxydation findet in dem System: oxydierbare Substanz, leitendes W. und O in Stufen statt, wobei O die Rolle des Depolarisators spielt. In dem Falle von Methan treten als Zwischenprodd. neben H_2O_2 Formaldehyd, Ameisensäure u. andere (mehr oder weniger hypothetische) Stoffe auf; die Endprodd. sind CO, CO_2 und W. Die Verbrennung des Cyanogens erfolgt ebenfalls stufenweise, ebenso die Aufspaltung der komplexen C-Moleküle bei der Rk. mit Wasserdampf. Die Vorgänge der Verbrennung bei hohen Temperaturen sind nicht wesentlich von der langsamen Verbrennung bei niederen Temperaturen verschieden. (J. Chem. Soc. London **93**. 1068—93. August.) MITTASCH.

Adolf Jolles, *Über meine Oxydationsversuche an physiologisch wichtigen, stickstoffhaltigen Substanzen.* Gegenüber PANZER (vgl. S. 423) betont Vf. die Genauigkeit seiner Methode zur quantitativen Best. der Harnsäure im Harn und verweist noch schließlich auf die Arbeit von LANZER (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **6**. 385; C. **1903**. I. 1422), dessen Ergebnisse in analytischer Hinsicht vollinhaltlich seine Angaben bestätigt hätten. (Österr. Chemiker-Ztg. **6**. 363—65. 15/8.) ROTH.

A. Kötz, *Über die Fähigkeit der ω-ω-Paraffintetracarbonsäureester zur Ringschließung.* Der *Äthantetracarbonsäureester*, $(COOR)_2CH \cdot CH(COOR)_2$, oder seine Dinatriumverb. werden durch Halogene in den *Dicarbintetracarbonsäureester*, $(COOR)_2C{:}C(COOR)_2$, verwandelt. *Methylenjodid* führt nach Verss. von Vf., **Spiess u. Stalmann** (vergl. die folg. Reff.) bei 130° die Dinatriumverb. in *1,1,2,2-R-Trimethylentetraester* (Formel I.) über, *Äthylidenjodid* u. *Chloracetol*, $(CH_3)_2CCl_2$, lieferten *Bernsteinsäureester*; *Benzalchlorid* u. *Dichloressigester* verwandelten sich dabei nur in *Benzylidendiäthylester*, bezw. *Oxalester*. Ebenso traten *Äthylenchlorid* und *-bromid* mit dem Ester nicht in Rk., sondern gingen schon bei Temperaturen unter 100° in *Vinylbromid* oder *-chlorid* oder *Acetylen* über. *Trimethylenbromid* ergab den erwarteten *1,1,2,2-R-Pentamethylentetraester* (Formel II.), während *m-* und *p-Xylylenbromid* unter den Versuchsbedingungen nur in die entsprechenden *Xylylenäther*, $C_6H_4(CH_2OC_2H_5)_2$, übergeführt wurden. — Der *ω-ω-Propantetracarbonsäureester*, $CH_2[CH(CO_2R)_2]_2$, läßt sich mit Äthylenchlorid und -bromid nicht in Rk. bringen, doch gelangte SPIESS mittels *o-Xylylenbromid* zu einem *6,7-Doppelring*, einem Ester der Formel III.

I. 

II. 

III. 

Bezüglich der sonstigen Fähigkeit des ω-ω-Propantetracarbonsäureesters u. seiner Homologen zur Ringschließung gibt Vf. einen kurzen Literaturüberblick. (J. pr. Chem. [2] **68**. 148—52. 15/7.) ROTH.

A. Kötz und **P. Spiess**, *Über die Bildung pentacarbocyklischer Verbindungen.*

(Vgl. Vff., J. pr. Chem. [2] **64**. 400; C. **1901**. II. 1264, sowie KÖTZ, vorsteh. Ref.) Durch Einw. von Trimethylenbromid auf Äthantetracarbonsäureester nach der Gleichung:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + \begin{matrix}NaC(COOR)_2\\NaC(COOR)_2\end{matrix} = 2\,NaBr + CH_2<\begin{matrix}CH_2C(COOR)_2\\CH_2C(COOR)_2\end{matrix}$$

erhielten Vff. den *1,1,2,2-R-Pentamethylentetracarbonsäureester*. Dagegen gelang es nicht, aus ω-ω-Propantetracarbonsäureester u. Methylendihalogeniden analog den *1,1,3,3-R-Pentamethylentetracarbonsäureester*, $CH_2<\begin{matrix}C(COOR)_2\cdot CH_2\\C(COOR)_2\cdot CH_2\end{matrix}$, zu gewinnen; isoliert wurde nur *Glutarsäure*. Vff. erklären dies vor allem durch die Unbeständigkeit der Dihalogenide, deren Halogen sich an benachbarten Kohlenstoffatomen befindet. Neben dem Verhalten der 1,2-Dihalogenide kommt auch die Eigenart der Ester bei dem Ausbleiben der Ringschliefsung in Betracht. (J. pr. Chem. [2] **68**. 153 bis 155. 8/8.) ROTH.

A. Kötz und **G. Stalmann**, *Zur Kenntnis tricarbocyklischer Verbindungen*. I. Abschnitt. Darst. von R-Trimethylenderivaten A) aus 1,1,3,3-Tetracarbonsäureestern. Einw. von Br auf a) Dinatriumäthylidendimalonsäureester. Darst. von 1-Methyl-2,2,3,3-R-Trimethylentetracarbonsäureester (Formel I.) Glatter als nach der Methode von KNOEVENAGEL oder von KOMNENOS entsteht der *Äthylidendimalonester*, $C_{16}H_{26}O_8$, gelbes Öl, Kp_{14}. 194 bis 197°, der durch die bei der Verseifung mit HCl erhaltene *β-Methylglutarsäure*, F. 85—86°, identifiziert wurde, durch Einw. von 20 g Malonester auf 2,4 g drahtförmiges, in trockenem Äther suspendiertes Na unter weiterem Zusatz von 20 g Äthylidenmalonester nach etwa 10 Stunden. Die Dinatriumverb. des Esters wurde einmal aus der ber. Menge drahtförmigem Na in trockenem Ä. unter Zusatz von 20 g Ester u. 6—8 Tropfen A., sowie zweitens aus feingepulvertem, bei 180—200° im H-Strome getrocknetem, zur Hälfte in Ä. suspendiertem Natriumalkoholat und 20 g des Esters bereitet. Zu der Dinatriumverb. wurde unter guter Eiskühlung allmählich 0,1—0,2 ccm mehr als die ber. Menge Br gefügt und dann in W. das Gemisch gegossen. Aus dem Ä.-Extrakt hinterblieb beim Verdunsten ein dickes Öl, das bei der Dest. im Vakuum sich in den *Dicarbintetracarbonsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2\cdot C:C(CO_2C_2H_5)_2$, aus wss. A. Kristalle, F. 56—58°, Kp. 185—195°, zers., ohne dafs der bei einer derartigen Sprengung zu erwartende weitere Rest $CH_2CH<$ des 1-Methyl-R-trimethylentetracarbonsäureesters sich nachweisen liefs. Bei der Verseifung des 1-Methyl-R-trimethylentetracarbonsäureesters mit alkoh. KOH entsteht ohne Ringsprengung die *1-Methyl-2,3-R-trimethylendicarbonsäure* (Formel II.) identifiziert durch ihr Ag-Salz, $C_6H_6O_4Ag_2 + {}^1/_2H_2O$, u. zwar in der trans-Modifikation,

I. $CH_3CH<\begin{matrix}C(CO_2C_2H_5)_2\\C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH(COOH)\\CH(COOH)\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}CH_2CH_2\cdot CCOOH\\CHCOOH\end{matrix}$

da die S. bei der Vakuumdest. kein Anhydrid bildete. Die gegen Br beständige S. lieferte bei längerem Erhitzen anscheinend *Methylcitrakonsäure* (*Äthylmaleïnsäure*), $C_6H_8O_4$ (Formel III.), F. 97° statt 100°, u. gibt, mit NH_3 neutralisiert, mit $BaCl_2$ einen unl. Nd. Mit Äthylalkohol u. HCl-Gas bildete die S. den *1-Methyl-2,3-R-trimethylendicarbonsäureester*, $C_{10}H_{16}O_4$, schwach gelb gefärbtes Öl, Kp_{14}. 198—200°, der sich identisch mit dem aus dem Ag-Salz und Äthyljodid gewonnenen erwies. — b) Dinatriumbenzylidendimalonsäureester. Darst. von 1-Phenyl-2,2,3,3-R-trimethylentetracarbonsäureester (Formel IV.). Dieselbe geschah ganz analog der des Methyltrimethylenesters (sub a), indem zunächst aus Benzylidenmalonester und Malonester der *Benzylidendimalonester*, $C_6H_5CH[CH(COOR)_2]_2$, äufserst dick-

flüssiges Öl, Kp_{14}. 225—230°, u. aus dessen Dinatriumverb. mittels Br der Phenylester, allerdings nur als dickes Öl, gewonnen wurde. Dieser Ester verhielt sich auch wie der Methylester, indem bei der Dest. als Spaltungsprodd. *Benzaldehyd*, bezw. *Benzoesäure* und *Dicarbintetracarbonsäureester*, F. 56—58°, und bei der Verseifung mit alkoh. NaOH die *cis-1-Phenyl-2,3-R-trimethylendicarbonsäure*, F. 175°, erhalten wurden. — c) Dinatrium-1,1,2,2,3,3-Propanhexacarbonsäureester. Darst. von R-Trimethylenhexacarbonsäureester (Formel V.). Zunächst wurde der *Dicarbintetracarbonsäureester*, $(CO_2R)_2C:C(CO_2R)_2$, besser als durch direkte Kuppelung der Dinatriumverb. des Malonesters durch Einw. von Br auf die Na-Verb. des Äthantetracarbonsäureesters gewonnen, welch' letztere aus 20 g Ester mit der ber. Menge Na in A. auf Zusatz von Ä. erhalten wurde. (Ausbeute 70—80% der Theorie.) Bei der Anlagerung von Natriummalonester an den Dicarbintetracarbonsäureester entsteht unzweifelhaft, allerdings wenig glatt, der *1,1,2,2,3,3-Propanhexacarbonsäureester*, $(CO_2R)_2:C[CH(CO_2R)_2]_2$; denn bei der Verseifung des vom überschüssigen Malonester befreiten Esters mit $Ba(OH)_2$ oder KOH liefsen sich als Spaltungsprodd. *Tricarballylsäure*, $CH_2(COOH)CH(COOH)CH_2\cdot COOH$, bezw. ein Gemenge dieser S. mit *α,β,β,γ-Propantetracarbonsäure*, $CH_2(COOH)\cdot C(COOH)_2CH_2\cdot(COOH)$, isolieren. Aus der Dinatriumverb. des Propanhexacarbonsäureesters wurde mittels Br der *R-Trimethylenhexacarbonsäureester*, $C_{21}H_{32}O_{12}$ (V.), dickes, schwach gelb gefärbtes Öl, Kp_{12}. 197—202°, erhalten, dessen Beständigkeit einmal auf die vollkommene Symmetrie des Hexaesters, sowie andererseits auf die Beständigkeit des Dreiringes zwischen C-Atomen, die Carboxylgruppen tragen, zurückzuführen ist. Bei der Verseifung mit $Ba(OH)_2$ lieferte der Ester die *R-Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure*, $C_6H_6O_6$, (Ag-Salz, $C_6H_3O_6Ag_3 + {}^1/_2H_2O$, Ca-Salz, ll. in k., fast unl. in

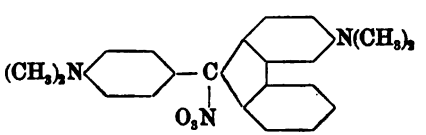
IV. $C_2H_5CH<\begin{matrix}C(CO_2C_2H_5)_2\\ \downarrow\\ C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$ V. $(CO_2C_2H_5)_2C<\begin{matrix}C(CO_2C_2H_5)_2\\ \downarrow\\ C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$ VI. $CH_2<\begin{matrix}C(CO_2C_2H_5)_2\\ \downarrow\\ C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$

h. W., Cu-Salz, grüne, in W. sll. Flocken), identisch mit der von PERKIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2641) beschriebenen S. — B) Aus dem 1,1,2,2-Äthantetracarbonsäureester. Letzterer wurde durch Kuppelung des Mononatriummalonesters in alkoh.-äther. Lsg. mittels Br dargestellt. Beim zwölfstündigen Erhitzen von 30 g des Esters mit 4,3 g metallischem Na in absolut alkoh. Lsg. und 25 g Methylenjodid auf 130° im $CaCl_2$-Bade entsteht der *R-Trimethylentetracarbonsäureester*, $C_{15}H_{22}O_8$ (Formel VI.), Kp_{14}. 158—160°, während aus dem Destillationsrückstand durch fraktionierte Kristallisation der durch GUTHZEIT u. DRESSEL bereits beschriebene (LIEBIGs Ann. **256**. 193) isomere *Ester* $C_{15}H_{22}O_8$, feine Nädelchen, F. 43°, erhalten wurde. Dieser Ester geht durch Verseifung und CO_2-Abspaltung in das *Anhydrid* der *cis-R-Trimethylen-1,2-carbonsäure* über, während der flüssige Ester unter denselben Bedingungen in die *trans-R-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure* übergeführt wird. Abänderungen der Versuchsbedingungen liefsen die Ausbeute an dem R-Trimethylentetracarbonsäureester nicht steigen. Bei den Verss. zur Darst. substituierter R-Trimethylen-2,2,3,3-tetracarbonsäureester wurde bei der Einw. von Äthylidenjodid und Chloracetol auf Äthantetracarbonsäureester als Rk.-Prod. nur *Bernsteinsäureester* erhalten, dessen Bildung sich kaum einwandsfrei erklären läfst. *Bernsteinsäure* neben geringen Mengen *Bernsteinsäureester* entstehen auch aus dem Äthantetracarbonsäureester beim Erhitzen mit W. auf 150°. Bei Einw. von Benzalchlorid u. von Dichloressigester auf den Äthantetracarbonsäureester wurden neben unverändertem Ester *Benzalacetal*, bezw. *Oxalester* nachgewiesen, dessen B. aus Dichloressigester sich kaum erklären läfst. Bezüglich der weiteren negativen Verss. mufs auf das Original verwiesen werden. (J. pr. Chem. [2] **68**. 156—73. 8/8.) ROTH.

A. Kötz, *Die Spaltungserscheinungen in der Trimethylen- oder Cyklopropangruppe.* In Betracht gezogen wurde Trimethylen u. diejenigen Derivate desselben, welche sich von demselben durch Ersatz der H-Atome durch die Gruppen CH_3, C_6H_5, $COCH_3$, COC_6H_5, COOH, bezw. COOR ableiten, und zwar hinsichtlich ihres Verhaltens a) bei dem Erhitzen auf höhere Temperaturen, b) konz. Halogenwasserstofflsgg. gegenüber, c) zu Halogenen und d) bei dem Erwärmen mit W. oder verd. SS. auf Temperaturen bis zu 210°. Die Ergebnisse dieser Übersicht, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original selbst verwiesen sei, faßt Vf. folgendermaßen zusammen: A) Die Beständigkeit des Dreiringes in Trimethylen verringert sich bei Einführung einer Alkylgruppe, vergrößert sich bei Einführung einer Carboxylgruppe. — B) Bei mehrfacher gleichartiger Substitution spielt die Verteilung eine Rolle. — 1. a) Über das Verhalten symmetrischer 1,2-Dialkyl- u. 1,2,3-Trialkylverbb. etc. ist nichts bekannt. — b) Im unsymmetrischen 1,1-Dimethyltrimethylen ist eine Zunahme der Unbeständigkeit festgestellt. — 2. a) Die symmetrischen Polycarbonsäuren sind sehr beständige Verbb. — b) Von den unsymmetrischen Polycarbonsäuren zeigt nur die 1,1-Trimethylendicarbonsäure einen großen Grad von Unbeständigkeit, während sich die anderen SS. als Derivate der einfachsten symmetrischen Trimethylensäure, der 1,2-Trimethylendicarbonsäure, sehr beständig erweisen. — c) Bei gleichzeitiger Substitution durch Alkyl- (bezw. Phenyl-)gruppen und Carboxylgruppen wird die Unbeständigkeit erhöht, soweit nicht die B. von Anhydriden die Sprengung ausschließt. Auch eine Zunahme der Unbeständigkeit mit der Zahl der Carboxylgruppen ist beobachtet worden. (J. pr. Chem. [2] **68**. 174—89. 8/8. Göttingen. Univ.-Lab.) ROTH.

K. Brand, *Bemerkung zu meiner Veröffentlichung: „Über die Einwirkung von Alkali und Alkoholen auf o-Chlornitrobenzol"* (vgl. J. pr. Chem. [2] **67**. 145; C. **1903**. I. 870). Vf. ist von LOBRY DE BRUYN aufmerksam gemacht worden, daß dieser bereits vor Vf. (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **9**. 197; Ref. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 79; ein Citat im BEILSTEIN über diese Arbeit findet sich nicht), verd. Natriummethylat- und -äthylatlsg. auf *o Chlornitrobenzol* einwirken ließ. Da DE BRUYN nur mit sehr geringen Mengen o-Chlornitrobenzol arbeitete, konnte er das sich in verd. alkoh.-alkal. Lösung nur spärlich bildende *o-Chloranilin* nicht beobachten. Die Angaben HEUMANNs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 912) fand Vf. bei neuen Verss. wieder bestätigt, indem mit konz. Natriumäthylatlsg. fast nur *o-Chloranilin* entstand, was übrigens DE BRUYN nicht bezweifelt hat. (J. pr. Chem. [2] **68**. 208. 8/8. Gießen. Physik.-chem. Univ.- Institut.) ROTH.

A. Guyot und **M. Granderye**, *Über das dissymmetrische Tetramethyldiaminodiphenylenphenylmethan und den daraus entstehenden Farbstoff.* Zur Darst. des dissymmetrischen *Tetramethyldiaminodiphenylenphenylmethans* löst man die o-Aminoverb. der Leukobase des Malachitgrüns in verd. (1 : 3) H_2SO_4 und läßt auf die Lsg. $NaNO_2$ bei niederer Temperatur, später bei 100° einwirken. Das erhaltene dissymmetrische Methanderivat bildet feine, weiße Kristalle (aus PAe. + A.), F. 149°.



Als Leukobase liefert es bei der Oxydation in verd. salzsaurer Lsg. mittels PbO_2-Paste einen dem Malachitgrün entsprechenden Fluorenfarbstoff, dessen Chlorhydrat und Nitrat (Formel nebenstehend) dargestellt wurden. Der Farbstoff ist weder substantiv, noch fluoreszierend; er färbt mit Tonerde u. Eisen gebeizte Baumwolle, ebenso wie Wolle, mit glanzlosem Grau-

violett, aber viel weniger intensiv, als Fluorenblau. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 413—14. 26/8. [17/8.*].) HELLE.

Oswald Schreiner, *Die Sesquiterpene.* Seine früher (cf. Pharmaceut. Archives **6**. 24; C. **1903**. I. 1409) begonnene Monographie über die Sesquiterpene fortsetzend, berichtet Vf. über das V. und die Eigenschaften der einzelnen Sesquiterpene u. erwägt bei einigen dieser KW-stoffe die Gründe, welche für eventuelle Identität verschiedener Sesquiterpene sprechen. Besonders eingehend wird die Literatur des *Kadinens* behandelt. (Pharmaceut. Archives **6**. 56—63. 65—79. 81—92.) HESSE.

Physiologische Chemie.

J. O. Braithwaite u. **H. E. Stevenson**, *Das Fehlen eines mydriatischen Alkaloids in Lactuca virosa.* DYMOND will (Pharm. Journ. [3] **22**. 449) in verschiedenen Arten von Lactuca *Hyoscyamin* aufgefunden haben. Vff. haben wildwachsende Lactuca virosa daraufhin untersucht, aber auch nicht einmal Spuren eines mydriatischen Alkaloids auffinden können. (Pharm. Journ. [4] **17**. 148. 1/8.) WOY.

F. H. Alcock, *Kristalle in Extrakten.* Kristalle in einem Bilsenkrautextrakt erwiesen sich als KCl, solche in einem Extrakt von Anacyclus pyrethrum waren Monokaliumphosphat. Grofse Kristalle von Monocalciumphosphat finden sich öfters in Fleischextrakt. (Pharm. Journ. [4] **17**. 152. 1/8.) WOY.

Evelyn Wm. Pollard, *Eine falsche Cusposiarinde.* Im Jahre 1902 ist auf dem Londoner Markte eine falsche Angosturarinde untergeschoben worden, welche ein amorphes bitteres Alkaloid enthielt, flüchtiges nach Ginster riechendes und nicht flüchtiges Öl, viel Stärke u. Ca-Oxalat. Die falsche Rinde, deren botanische Herkunft noch nicht festgestellt ist, unterschied sich ihrem Bau wie ihrer chemischen Zus. nach wesentlich von echter Angosturarinde. (Pharm. Journ. [4] **17**. 153 bis 155. 1/8.) WOY.

Adolf Jolles, *Beiträge zur Kenntnis der Frauenmilch.* Während rohe Kuhmilch mit Guajaklsg. oder mit p-Phenylendiamin, auch Dimethyl-p-phenylendiamin und H_2O_2 Färbungen liefert, treten diese Rkk. bei Frauenmilch nicht oder erst nach längerem Stehen unter Licht- und Lufteinfluſs schwach auf. Die Rk. führt man am besten so aus, daſs 5—10 ccm der Probe mit 1 ccm der 1%ig. wss. oder alkoh. Diaminlsg. und ½ ccm eines 1%ig. H_2O_2 versetzt und geschüttelt werden. Sofort erscheinende Blaufärbung zeigt Kuhmilch an. Auch Ursol D und H_2O_2 kann zu dieser Unterscheidung verwendet werden. Weniger geeignet sind Hydrochinon, Pyrogallol, α-Naphtol; — Resorcin und β-Naphtol liefern mit keiner der beiden Milchsorten Färbungen. Diese Rkk. der Kuhmilch müssen auf die Ggw. von Oxydasen, bezw. Peroxydasen zurückgeführt werden. Dagegen enthält die Frauenmilch keine Oxydasen, in der Regel auch keine Peroxydasen, aber entsprechend der Rk. mit neutralem H_2O_2 Katalasen. Unter sonst gleichen Bedingungen zers. letztere im allgemeinen eine etwa fünf- bis sechsmal gröfsere Menge H_2O_2 als Kuhmilch, woraus jedoch auf keine Proportionalität zwischen der Menge der Katalasen und des zers. H_2O_2 geschlossen werden darf.

Die Zers. des H_2O_2 durch die Enzyme der Frauenmilch ist eine Rk., welche bei gröfseren Mengen H_2O_2 gröfsere Werte annimmt. Verdünnung des Reaktionsgemisches mit W. übt fast gar keinen Einfluſs aus. Der Anfangswert der Reaktionsgeschwindigkeit ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daſs während der Rk. die Wirksamkeit der Katalasen abnimmt. Die Zers. des H_2O_2 durch die Frauen-

milchkatalasen wird wesentlich geschwächt durch Zusatz von Mineralsäuren, Hg- und Fluorverbb.; organische SS. sind von geringerem, Neutralsalze, Basen innerhalb gewisser Grenzen und A. fast ohne Einfluſs. Erhitzen auf 75° C. zerstört die Katalasen völlig. Der Bestandteil der Milch, welcher die katalytischen Wirkungen hervorbringt, ist durch Alkohol quantitativ fällbar. (Z. Biolog. **45**. 248—60. Wien. Chem.-mkr. Lab. von M. u. A. JOLLES.) PROSKAUER.

H. v. Tappeiner, *Über die Beeinflussung der Resorption der Fette im Dünndarm durch Arzneimittel.* Nach Arbeiten von **M. Eschenbach**, **L. Lichtwitz** u. **Gmeiner**. Nach SCANZONI u. FARNSTEINER wird die Resorption von Traubenzucker u. Pepton im Dünndarm durch verschiedene Arzneimittel, NaCl, A., Senföl, äth. Öle und scharfe Stoffe merklich gefördert (Z. Biolog. **32**. 261; **33**. 475). Von den Vff. wurden Verss. über die Resorption der Fette unter diesen Bedingungen angestellt. ESCHENBACHER stellte dabei die Förderung der Resorption bei Ggw. von Quassein und namentlich von Senföl fest, was LICHTWITZ bei Weiterführung der Verss. des Genannten bestätigt fand. Auch aus Darmschlingen, welche keine oder höchstens Spuren von Sekreten der groſsen Verdauungsdrüsen (Leber u. Pankreas) enthielten, und welche in zuverlässiger Weise ausgewaschen werden können, waren ganz bedeutende Mengen des gegebenen Fettes verschwunden. In temporären Darmschlingen erschien ebenfalls die Resorption des Fettes durch Senföl gefördert. Diese Resultate beziehen sich auf die Verss., bei denen das Gemisch in den Darm direkt eingeführt wurde. Dagegen erfuhr die Fettresorption durch Beigabe von Senföl zum Futter keine Erhöhung.

GMEINER führte schlieſslich Verss. über die Seifenresorption und ihre Beeinflussung durch Senföl aus, um den Einfluſs des Senföles zu erklären. Hierbei zeigte sich eine gegenüber der Resorption von Zucker, Pepton oder Eiweiſs auffallend niedrige Resorption der Seife und eine regelmäſsig eintretende Herabsetzung derselben durch Senföl. Wahrscheinlich steht diese Tatsache im Zusammenhang mit der kolloidalen, den Mucilaginosa ähnlichen Natur dieser Körper. (Z. Biolog. **45**. 223—38. Pharmak. Inst. München.) PROSKAUER.

A. Jodlbauer, *Über die Beeinflussung der Resorption von Seifen und Fetten im Dünndarm durch Senföl mit Analyse des Fistelrückstandes.* Die Verss. wurden im Anschluſs an die von TAPPEINER berichteten (s. vorstehendes Ref.) ausgeführt, wobei beobachtet wurde, daſs in der Darmfistel eine Umsetzung eines kleinen Teiles der Seife unter Freiwerden von Fettsäuren stattgefunden hatte. Die vermehrte B. von Fettsäure bei Zugabe von Senföl war konstanter, als die Erhöhung der Fettresorption und stellt vielleicht den Grund für letztere dar. Ebenso wie bei dem Versuch bei Zugabe von Senföl fand sich erhöhte Seifenbildung konstant in jedem Kontrollvers., welcher dem Senfölvers. folgte. Diese vermehrte Seifenbildung kann man auf eine Nachwirkung des Senföles beziehen, ähnlich wie auch die Bittermittel eine Nachwirkung ausüben. (Z. Biolog. **45**. 239—47. Pharmak. Inst. München.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Ulpiani und **L. Sarcoli**, *Alkoholische Gärung des indischen Feigenmostes mittels Hefen, die an Fluornatrium gewöhnt sind.* (Gaz. chim. ital. **33**. I. 441—46. — C. **1902**. II. 1334.) ROTH.

A. A. Bonnema, *Gibt es Bakterien, die freien Stickstoff assimilieren, oder ist dies ein chemischer Prozeſs? II.* Gegen die Auffassung des Vfs. (vgl. Chem.-Ztg.

27. 148; C. 1903. I. 657) sind verschiedene Einwände erhoben worden, auf die Vf. näher eingeht. Erwiesen sei die Assimilation des freien N durch Bakterien nicht, da Leben ohne Eisen gar nicht denkbar ist. Eine weitere Stütze für seine Auffassung erbringt Vf. durch folgende Beobachtung: Junge Wurzelknöllchen von Lupinen und anderen Leguminosen sind weich u. so durchsichtig, daſs der rotbraune Inhalt deutlich durchscheint. Diese rotbraune Farbe der Bakteroidm. rührt nun wahrscheinlich von Eisen her, wohl von Ferrihydroxyd. Denn Ferrocyankalium-HCl gibt damit einen Nd. von Berlinerblau, das durch KOH wieder zerlegt wird. Auch zeigte der rotbraune Inhalt der Bakteroidm. folgende Rk. auf Eiweiſs: Ein nicht zu dünner Schnitt eines Lupinenwurzelknöllchens wurde 2 Minuten in einer konz. $CuSO_4$-Lsg. liegen gelassen, dann rasch mit W. ausgewaschen und einen Augenblick in sd. KOH (20 g KOH auf 100 ccm W.) gebracht (Violettfärbung). Die stark eisenhaltige Bakteroidm. ist danach auch der Sitz der B. des für die Pflanze erforderlichen Eiweiſses. (Chem.-Ztg. 27. 825—26. 22/8. Apeldoorn.) Roth.

R. Kolkwitz, *Über Bau und Leben des Abwasserpilzes Leptomitus lacteus.* Vf. beschreibt die Reinkultur, Gestalt, Inhaltsbestandteile u. Fortpflanzungsorgane des für die *Beurteilung der Gewässerverschmutzung* wichtigen Pilzes. Es werden ferner Verss. zur Ernährungsphysiologie des Leptomitus lacteus mitgeteilt, und es wird das Verhalten desselben in Vorflutern auf Grund dieser Verss. zu erklären angestrebt. Der Pilz lebt im wesentlichen von N-haltigen, fäulnisfähigen Stoffen, wobei er etwas NH_3 erzeugt und zur Mineralisierung der letzteren im Wasser beiträgt. Stinkende Zers. erzeugt Leptomitus, solange er lebt, niemals. Durch die Wucherung des Pilzes an sich werden zunächst keinerlei Miſstände in Wasserläufen hervorgerufen, er wirkt vielmehr eher nützlich; dagegen können durch Abreiſsen von Flocken oder Klumpen des Pilzes vom Substrat, an welchen er haftet, sekundär Kalamitäten erzeugt werden, z. B. dadurch, daſs absterbende Pilzmassen in stinkende Fäulnis übergehen. Je nach den Umständen wird man den Leptomitus also entweder schonen oder ihn bekämpfen müssen. Das sicherste prophylaktische Mittel ist eine weitgehende Entfernung der fäulnisfähigen u. N-haltigen Stoffe aus Abww.

Die Zers. hochmolekularer, organischer N-Verbb. teilt der Leptomitus mit anderen Abwasserorganismen wie Sphärotilus, Mucor, Fusarium u. a. m. Das gilt für alle in Betracht kommenden Abwässer, z. B. für solche aus Zucker-, Stärkefabriken, Brennereien, Schlachthäusern, Städten etc. Sind diese N-haltigen Substanzen der Abww. einigermaſsen weitgehend zu einfacheren Stoffen abgebaut, d. h. sind die Abww. gut gereinigt, so ist dem Pilz die Möglichkeit zu ausgiebigem Wachstum genommen. Ein gutes Kriterium für den zur Verhinderung des Wachstums des Leptomitus anzustrebenden Reinigungsgrad ist die Beseitigung der Fäulnisfähigkeit (Fäulnisprobe). Die Form, in der der organische N dem Pilz geboten wird, spielt demnach eine wichtige Rolle. Aus diesem Grunde gestattet weder der Gehalt an organischem N, noch die Oxydierbarkeit ein Urteil darüber, ob Leptomitus unter sonst günstigen Bedingungen in einem solchen W. wachsen wird oder nicht. Kohlehydrate spielen für den Leptomitus in Vorflutern nur eine untergeordnete Rolle. Alle Abww. mit organischen fäulnisfähigen Stoffen, welche deutlich sauer oder alkal. auf Lakmus reagieren, töten den Leptomitus; sind diese Rkk. dagegen schwach, so schaden sie dem Pilz nicht.

In stagnierenden Gewässern kann Leptomitus nicht gedeihen, da er durch die Konkurrenz der die Abww. energisch zersetzenden Fäulnis- oder Gärungsbakterien unterdrückt wird. NaCl und Nitrate sind in denjenigen Mengen, in welchen sie in Vorflutern vorzukommen pflegen, für den Pilz gleichgültig; Konzentrationen dieser, sowie wohl aller neutralen Salze, welche 0,5—0,6% übersteigen, hemmen sein Wachstum oder töten ihn. Im W. mit einer Wärme über 30° stirbt er ab.

Vorfluter, deren Bett mit reinem Sand ausgekleidet ist, also keine Gelegenheit zum Ansetzen bietet, wie Wasserpflanzen, Äste etc., nehmen dem Pilz aus mechanischen Gründen die Existenzmöglichkeit. Im allgemeinen hält sich der Pilz in gröfseren Flüssen nicht, da er dort den Tieren als Nahrung dient.

Vf. erläutert das Verhalten des Pilzes in reinen Flufsläufen, wo sein Längenwachstum aufhört, u. die B. von Schwärmsporen beginnt. Diese letztere bezeichnet an den festsitzenden Fäden des Pilzes diejenige Stelle im Vorfluter, von welcher an die relative Reinheit seines W. dem Pilze die Möglichkeit üppiger Entw. nimmt. (Mitteilung. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. Abwässerbeseit. **1903**. 34—98. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Kolkwitz, *Beiträge zur biologischen Wasserbeurteilung.* Vf. teilt einen Fall mit, bei dem angeblich die biolog. Unters., d. h. die Feststellung der mittels Filtration durch das Planktonnetz erhaltenen organisierten Gebilde Auskunft über die Abstammung u. ungenügende Reinigung des betr. W. geliefert habe. Vf. glaubt aus seinen Erfahrungen schliefsen zu dürfen, dafs dieses Verf. berufen sei, bei der Trinkwasserbeurteilung eine wichtige Rolle zu spielen, z. B. bei Ermittlung event. bestehender Verbb. zwischen Flufswasser- u. Grundwasserströmen, bei Beurteilung von Filtration etc. Der Nachweis von beweglichen, mit dem bloßen Auge sichtbaren Lebewesen, wie es z. B. die Kleinkruster und deren Larven sind, soll oft „eindrucksvoller manche ungeahnte Mängel demonstrieren, als es durch mehr Zeit erfordernde Untersuchungsmethoden gewonnene Resultate tun". Vorausgesetzt mufs dabei werden, dafs es absolut sicher ist, dafs die gefundenen Organismen sich nicht etwa hinter der filtrierenden Schicht im W. gebildet haben können. Der Nachweis hierfür soll im allgemeinen „für den Kenner" leicht zu erbringen sein, zumal wenn auch chlorophyllhaltige Organismen, wie z. B. Algen, gleichzeitig das Filtermaterial passiert haben. Einige dieser Algen hat Vf. speziell erwähnt. Dafs Irrtümer hierbei nicht ausgeschlossen sind, gibt Vf. am Schlusse selbst zu. (Mittlg. Kgl. Prüfungsanst. für Wasserversorg. u. Abwasserbeseitig. Heft II. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

B. Proskauer, *Über die Sterilisation des Wassers durch Ozon in Ozonwasserwerken.* (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 259—65. — C. **1903**. I. 52.) DÜSTERBEHN.

J. Katz, *Feuchte Wände und ihre Beseitigung.* Vf. empfiehlt zur Beseitigung dieses Übelstandes, sowie zur Bekämpfung des Hausschwamms Bestreichen der vorher gesäuberten Wände mit *Montaninfluat* (der Montan- u. Industriegesellschaft in Strehla a/E.), einer geruch- und farblosen oder höchstens schwach grünlich gefärbten Fl., die als Hauptbestandteil Kieselflufssäure und Silicofluoride enthält. Weitere Anwendung findet das Präparat zur Haltbarmachung der Ölfarbenanstriche auf Kalk u. Cement, sowie überhaupt zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Cementgegenständen, z. B. gegen saure Dämpfe. (Pharm. Ztg. **48**. 668—69. 19/8. Leipzig.) HELLE.

E. Ujhelyi, *Büffelmilchuntersuchungen auf Fettgehalt.* Die Büffelzucht ist für Ungarn und namentlich für Siebenbürgen von grofser Bedeutung. Zu Fettbestst. in der Büffelmilch wurden Früh- und Abendproben gut durchgemischt verwandt, die im Sommer mit 2—3 Tropfen konz. Kaliumbichromatlsg. konserviert wurden. Weiter wurde die Milch, um mit dem GERBERschen Butyrometer die Bestst. ausführen zu können, immer mit der gleichen Menge destilliertem W. verd. Vf. fand bei 287 Unterss. im Minimum 4,6, Maximum 11,6 und Durchschnitt 7,521% Fett in

der Büffelmilch, und wären dementsprechend auch die Grenzzahlen für die Marktkontrolle anzusetzen. Bei Einzelunterss. der Büffelmilch finden sich viel größere Schwankungen im Fettgehalt als bei der Kuhmilch, was durch die größere Empfindlichkeit der Büffel zu erklären ist. Die Büffel erwiesen sich hinsichtlich der Milchmengen als entschieden bessere Melkerinnen als die durchschnittlichen ungarischen Kühe, und tritt Vf. für eine rationellere Zucht der Büffel und für ein genaueres Studium der Büffelmilch ein. (Milch-Ztg. **32**. 529—31. 22/8. Kgl. ungar. landw. Akademie.) ROTH.

Richard Windisch, *Die Bestimmung des Fettgehaltes in der Büffelmilch.* Vf. hat vergleichende Milchfettbestst. in der Büffelmilch nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Die betreffenden Proben wurden $4^1/_2$—5 Stunden nach dem Melken untersucht, durch Einstellen in ein Wasserbad auf 16—17° gebracht, tüchtig durchgemischt und vor Beginn der Analyse durch eine doppelte Lage Organtin geseiht. Zum Vergleich wurden folgende Methoden benutzt: a) Gewichtsanalytische Methode, modifiziert nach SOXHLET. Auf einem mit Stanniol ausgekleideten Uhrglas von ca. 100 mm im Durchmesser wurden in dünner Schicht 20 g eines Gemisches, aus gleichen Teilen Seesand und Gips bestehend, ausgebreitet, darauf 10 ccm Büffelmilch, gleichförmig verteilt, auf dem Wasserbade eingetrocknet, 1 Stunde dann bei 105° getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben, im SOXHLET-App. 6 Stunden mit Ä. extrahiert und der Ätherrückstand bei 110° getrocknet. — b) Gewichtsanalytische Methode nach LIEBERMANN-SZÉKELY (Z. anal. Ch. **32**. 170): α) Mit reiner, unvermischter und β) mit Büffelmilch, die mit dem gleichen Volumen destilliertem W. vermischt war. — c) Methode von GERBER (Acidbutyrometrie): α) Mit reiner, unvermischter und β) mit Büffelmilch, die mit dem gleichen Volumen destilliertem W. vermischt war. Bei den 11 Proben wurde der Fettgehalt zwischen 7,5 und 9,8 und die Trockensubstanz zwischen 17,9 und 20,7 gefunden. Unter der Annahme, daß die genaueste Methode zur Fettbest. in der Büffelmilch die Methode a) ist, ergab unter den angewandten Methoden die Methode b) mit der verd. Milch (β) die genauesten Resultate, weil hier im Mittel nur um 0,109% weniger Fett gefunden wurde. Vom Gesamtgehalt des in der Büffelmilch befindlichen Fettes werden im Mittel 98,99% wiedergefunden. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **6**. 633—40. August. Keszthely. Agrikulturchem. Vers.-Stat. der k. ungar. landw. Lehranstalt.) ROTH.

Franz Sidler, *Untersuchungen über die gebräuchlichsten, in der Schweiz fabrikmäßig hergestellten Milchpräparate — pasteurisierte, sog. sterilisierte und kondensierte Milch — mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung, des Keimgehalts, der Gerinnungsfähigkeit und der Verdaulichkeit „in vitro“. Die Trennung des Kaseïns vom Albumin und Globulin* wurde nach dem Verf. von SCHLOSSMANN (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 197; C. **96**. II. 813) bestimmt; im Filtrat des durch Alaunkalilsg. ausgefällten Kaseïns wurde das Albumin und Globulin durch ALMÉNS Reagens (4 g Gerbsäure, 8 ccm Essigsäure von 25%, 190 ccm 40—50%ig. A.) niedergeschlagen; die Berechnung der Eiweißkörper geschah aus dem nach KJELDAHL bestimmten N-Gehalte in den Ndd. Im Restfiltrate verbleiben die sog. Extraktivstoffe, deren N-Gehalt ebenfalls ermittelt wurde. Um das Kaseïn aus Frauenmilch prompt abzuscheiden, ist beim Erwärmen der Zusatz von NaCl u. beim Filtrieren ein solcher von Calciumphosphat erforderlich. Das Fett wurde nach SIMON (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 466) mittels des GERBERschen Verf. festgestellt. Aus der Beschaffenheit des Kaseïnkoagulums läßt sich bei einiger Übung gekochte und ungekochte Milch voneinander unterscheiden.

Von den Resultaten seien nur die Mittel hier mitgeteilt, und zwar von solchen Präparaten, die eine allgemeine Wichtigkeit beanspruchen. Hierher gehören:

I. *Frauenmilch* nach STRUVE, II. *Sanitätsmilch* von GERBER, III. *Sterilisierte Berner Alpenmilch*, IV. *Gärtners Fettmilch*, V. *Lait stérilisé* du Jura, VI. *Lait humanisé Backhaus* Nr. 1. der Société d'industrie laitière à Yverdon, VII. *Anglo-Swiss condensed Milk, Cham*, VIII. *Kondensierte Milch Romanshorn*, IX. *Kondensierte Milch Nestlé* (Marke Vicking), X. *Condensed Swiss Milk Bern*:

	Trock.-Subst.	Gesamt eiweifs	Kaseïn	Albumin + Globulin	N-halt. Reststoffe	Fett	Zucker		Asche	Nährverhältnis
I.	12,59	2,29	1,03	1,26	—	3,78	6,21		0,31 %	1 : 6,83
II.	12,74	3,21	2,55	0,56	0,10	4,06	4,71		0,71 „	1 : 4,62
III.	11,63	3,16	2,82	0,24	0,10	3,34	4,46		0,86 „	1 : 4,02
IV.	8,06	1,80	1,56	0,13	0,09	3,46	2,45		0,35 „	1 : 6,16
V.	12,05	3,27	2,94	0,25	0,10	3,54	4,55		0,71 „	1 : 4,09
VI.	11,14	1,39	0,91	0,36	0,12	3,32	5,86		0,55 „	1 : 10,18
							Milch-	Rohr-		
VII.	75,94	9,35	8,24	0,83	0,27	9,80	16,12	38,5	2,17 „	1 : 8,44*
VIII.	37,94	9,36	8,39	0,71	0,25	10,16	16,15	—	2,25 „	1 : 4,43
IX.	37,55	9,36	8,29	0,82	0,25	9,70	16,25	—	2,23 „	1 : 4,34
X.	75,91	9,32	8,34	0,70	0,27	10,10	16,03	38,3	2,08 „	1 : 8,54*

* Zusatz von Rohrzucker.

Unter Nährverhältnis ist das Verhältnis der N-haltigen Bestandteile (= 1) zu den N-freien (Fett u. Kohlehydrate) verstanden, wobei das Fett mit 2,5 multipliziert und so auf den Wert der Kohlehydrate gebracht ist (KÖNIG).

In allen untersuchten Proben ist infolge der Erhitzung der Gehalt der sog. „l. Eiweifsstoffe" auf etwa $^1/_3$ der in der n., unerhitzten Milch vorkommenden Menge herabgesunken. Eine Ausnahme bildet die pasteurisierte, sog. „Sanitätsmilch". Die Backhausmilch, welche als vollkommenster „Muttermilchersatz" in den Handel gebracht wird, entspricht der in den Prospekten angegebenen Zus. nicht, indem (wahrscheinlich infolge der Sterilisation) das Verhältnis von Kaseïn zu den gel. Eiweifsstoffen wesentlich geändert ist. — In 28 von 109 untersuchten Flaschen und Büchsen konnten Bakterien durch Kulturen nachgewiesen werden, trotzdem in den meisten Fällen äufserlich keine Veränderungen an der Milch zu konstatieren waren. Die sog. „sterilisierte Milch" des Handels erwies sich ebenfalls nicht immer keimfrei. — Die Salzsäurebindungsfähigkeit der Milch war je nach der Erwärmung und der Provenienz eine verschiedene, ebenso die Gerinnungsfähigkeit durch Labzusatz; letztere war um so mehr verlangsamt, je stärker die betreffenden Proben erhitzt worden waren. Die Verdaulichkeit in vitro war in den untersuchten Präparaten in allen Fällen ziemlich gleichwertig. Die kondensierten Milchsorten wurden etwas weniger ausgiebig verdaut, als die Flaschenmilchpräparate. Die Menge der hinzugesetzten HCl spielt bei der künstlichen Verdauung eine ziemlich grofse Rolle; bei 1‰ HCl-Zusatz wurde stets mehr verdaut, als bei 0,5‰ oder 0,25‰. (Arch. Hyg. 47. 327—410. Sept. Luzern. Hyg. Inst. d. Univ. Zürich.) PROSKAUER.

G. Halphen, *Untersuchung und Unterscheidung stumm gemachter Moste und Likörweine.* In Frankreich unterliegen die Süfsweine, je nachdem, ob sie nur stumm gemachte Moste oder ganz oder teilweise durch Gärung erhalten sind, einer verschiedenen Zollbehandlung. Der analytische Nachweis, was für eine Art Süfswein vorliegt, ist sehr schwer. Charakteristische Bestandteile, welche durch eine stattgehabte Gärung neu in den Wein eingeführt werden, sind Glycerin u. Bernsteinsäure. Doch liefsen sich diese in sehr einfacher Weise dem Wein künstlich

einverleiben, so daſs ihre Bestimmung kein zuverlässiges Unterscheidungsmerkmal ist. Aus den Arbeiten von PASTEUR u. seiner Schüler geht hervor, daſs die Hefe als N-Nahrung NH_3 u. Ammoniumsalze bevorzugt, an zweiter Stelle Amide ausnutzt, dagegen Albumin, Kaseïn etc. kaum angreift. Die Aufnahme des NH_3 durch Hefe geht gröſstenteils gleich im Beginn der Gärung vor sich. Das Fehlen von NH_3-Verbb. in einem Süſsweine würde somit ein sicheres Zeichen stattgehabter Gärung sein, da Moste verhältnismäſsig reichlich Ammoniumsalze enthalten, und es kein Mittel gibt, das NH_3 künstlich aus ihnen zu entfernen. Leider gibt es aber auch von Anfang an sehr NH_3-arme Moste, während andererseits unter gewissen Verhältnissen, namentlich bei zu hoher Temperatur, sich ein Wein an NH_3 anreichert. In letzterem Falle gibt die Best. der flüchtigen S. im Wein einen Anhalt, ob die Gärung unter ungünstigen Bedingungen verlaufen ist, indem alsdann der Gehalt an flüchtigen SS. stark steigt, während Moste arm an flüchtigen SS. sind, u. diese bei normaler Gärung nur eine gewisse Höhe erreichen. Doch besteht die Möglichkeit, den Gehalt an flüchtigen SS. künstlich durch Zugabe solcher zum Moste zu erhöhen.

Ein weiteres Hilfsmittel zur Beurteilung, ob ein Süſswein eine Gärung durchgemacht hat, bietet die Best. des Verhältnisses der im Wein vorliegenden Zuckerarten, indem Dextrose schneller vergoren wird, als Lävulose, während im Moste ihre Mengen nahezu gleich sind.

Vf. hat mit 3 Mosten, welche aus Clairette-, Aramon- und Carignantrauben selbst hergestellt waren, folgende Verss. angestellt. I. Der Most wurde durch Zusatz von A. sofort auf 15% A. gebracht. II. Der Most wurde vergoren, bis etwa die Hälfte des vorhandenen Zuckers verzehrt war, und dann durch Zusatz von A. wieder auf 15% A. gebracht. III. Der Most wurde in gewöhnlicher Weise vollständig vergoren und dann die zu 15% fehlende A.-Menge zugegeben. Die erhaltenen Prodd. enthielten im Liter:

	Clairette			Aramon			Carignan		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
1. . .	0,155	0,089	0,052	0,133	0,106	0,071	0,196	0,113	0,102
2. . .	0,023	—	0,020	0,0336	—	0,028	0,040	—	0,043
3. . .	0,0046	0,0017	0,0012	0,0415	0,005	0,0038	0,027	0,018	0,017
4. . .	0,0024	0,0003	0,0003	0,0396	0,0016	0,0018	0,022	0,004	0,0 22
5. . .	0,000	0,260	—	0,060	0,170	—	0,030	0,210	—
6. . .	2,124	3,078	3,815	4,379	5,116	6,677	4,531	5,507	5,333
7. . .	0,331	5,15	10,04	0,388	3,49	6,42	0,259	3,80	6,51

1. Gesamtstickstoff. — 2. Stickstoff als Albuminoid-N. — 3. Flüchtiger Stickstoff. — 4. Stickstoff in NH_3-Form. — 5. Flüchtige S. als H_2SO_4 berechnet. — 6. Gesamtsäure als H_2SO_4 berechnet. — 7. Glycerin.

Vf. faſst seine Ansicht dahin zusammen, daſs ein Süſswein, der im Liter mehr als 0,010 g NH_3-Stickstoff bei weniger als 0,1 g flüchtige S. enthält, als stumm gemachter Most zu betrachten sei. Bei mehr als 2 g flüchtige S. bliebe eine fehlerhafte Gärung zu berücksichtigen und das Verhältnis der Zuckerarten, sowie der Glycëringehalt zu bestimmen. (Ann. Chim. anal. appl. 8. 246—52. 15/7. und 291 bis 295. 15/8.) WOY.

H. Mastbaum, *Über das Vorkommen von Salicylsäure in Weinen sowie in Trauben und anderen Früchten.* Besonders portugiesische Weine waren in *Rio de Janeiro* beanstandet worden, da sie nach BORGES DA COSTA mit Salicylsäure versetzt wären. Nach FERREIRA DA SILVA enthielten aber diese Weine keine Salicyl-

säure, sondern nur eine „salicylsäureähnliche Substanz“. Im Anschluſs an frühere Unterss. (Chem.-Ztg. **25**. 465. 602; C. **1901**. II. 59. 446) hat Vf. nun folgendes festgestellt: a) Die sogen. „salicylsäureähnliche Substanz“ der Naturweine ist wirklich Salicylsäure. — b) Die Menge natürlicher Salicylsäure im Wein ist meist sehr gering, steigt aber in manchen Lagen und Jahrgängen so hoch, daſs man schon in 50 ccm u. weniger nach der deutschen Methode deutliche Salicylsäurerk. erhält. — c) Ein Zusatz von Salicylsäure zum Wein ist daher nur dann anzunehmen, wenn das in einem verdächtigen Weine enthaltene Quantum Salicylsäure dasjenige vom Weine derselben Lage und desselben Jahrgangs wesentlich übersteigt. Der Jahrgang 1901 erwies sich in Bezug auf Salicylsäureproduktion in den vom Vf. untersuchten Weinen ungünstig. Die Vervollständigung der Identifizierung der in Trauben vorkommenden Salicylsäure durch Elementaranalyse und Best. des Molekulargew. steht noch aus. Um dazu genügende Mengen zu beschaffen, wäre eine fabrikmäſsige Extraktion groſser Mengen von Traubenstielen erforderlich. — In *Erdbeeren* konnte Vf. bei den beiden auf dem Lissaboner Markte feilgebotenen Sorten, den groſsfrüchtigen Cintraerdbeeren und den Bauernerdbeeren mit mittelgroſsen Früchten, schon bei Unters. des Saftes von 100 g Früchten die $FeCl_3$-Rk. der Salicylsäure sehr deutlich erhalten. Die Kelche u. Stiele der Erdbeeren gaben noch deutlicher die Rk. als die Früchte derselben, auch lieſs sich aus ihnen die Salicylsäure leichter isolieren. In den Stengeln, Blättern und Wurzeln von Erdbeerstauden vor der Blüte fanden sich nur beträchtliche Mengen von *Gallussäure*, aber keine Salicylsäure. Letztere lieſs sich auch nicht in den Fruchtstielen von süſsen und sauren Kirschen, Birnen, Äpfeln oder Bananen nachweisen. (Chem.-Ztg. **27**. 829—32. 26/8. Lissabon.) ROTH.

O. von Czadek, *Feigenkaffeeuntersuchungen*. 61 Proben, von denen 26 als offene Ware in Wien gekauft waren, die übrigen als Warenproben in Originalpackung aus Wien u. der Provinz bezogen worden waren, ergaben folgende Zus.: Wassergehalt zwischen 4,28—17,04 je nach den Sorten (fette“ u. „halbfette“ Ware), wobei als zulässige Grenzzahl 15% anzusetzen ist, und Trockensubstanz 82,96 bis 95,72, ferner auf Trockensubstanz ber.: Extrakt 65,05—87,24, Zucker 19,64—46,14, Rohfaser 8,16—21,64, Asche 1,96—6,23 und Sand 0,06—2,51. Die Best. des W. geschah durch ein genau 3-stündiges Trocknen im Wassertrockenschrank, die des Extraktes indirekt durch Wägung des in W. unl. Rückstandes, und die des Zuckers gewichtsanalytisch. Der Rohfasergehalt ist zur Beurteilung der Echtheit eines Feigenkaffees anscheinend nicht geeignet, wenn auch die besten Waren den niedrigsten Gehalt an Rohfaser zeigen. Die in den Entwürfen für den codex alimentarius Austriacus zu 4% angesetzte Grenzzahl ist berechtigt als zulässige Grenze für die Reinasche. Die zulässige Sandgrenze ist auf höchstens 1,5% anzusetzen, da bei entsprechender Reinigung des zur Verarbeitung gelangenden Materials diese Zahl schon sehr hoch gegriffen ist. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **6**. 641—45. August.) ROTH.

G. Schacherl, *Über die Zulässigkeit künstlicher Farbstoffe zum Färben von Lebensmitteln*. Den Ausführungen des Vfs. zufolge könnten vom hygienischen Standpunkte aus nur folgende Farbstoffe als zulässig erklärt werden: Die Azofarbstoffe mit Ausnahme von Orange II (Mandarin), die Triphenylmethanfarbstoffe mit Ausnahme der Hydroxylderivate, die Farbstoffe der Pyroningruppe u. die Oxyketonfarbstoffe. Aus der Gruppe der Azine wäre gegen die Induline nichts einzuwenden; bezüglich des Safranins würde es sich empfehlen, von neuem Verss. über seine Wirkung anzustellen. Als Ausnahme könnten aus den übrigen Farbstoffgruppen noch Naphtolgelb S u. Methylenblau gestattet werden. Alle übrigen Farbstoffe wären so lange

zu verbieten, bis durch Verss. die völlige Unschädlichkeit bewiesen ist. Vom volkswirtschaftlichen Standpunkte aus sollte das Färben nur für solche, namentlich zu bezeichnende Artikel gestattet werden, bei welchen durch die Färbung keine Qualitätsverschiebung oder Täuschung bewirkt wird. Jedenfalls wäre es, so schliefst Vf., vom Standpunkte eines reellen Handels u. von dem der Konsumenten aus tief zu beklagen, wenn das Färben von Lebensmitteln völlig freigegeben würde. (Z. Österr. Apoth.-V. **41**. 847—49. 25/7. 867—70. 1/8. Vortrag auf dem V. Intern. Kongr. in Berlin.) DÜSTERBEHN.

J. Hockauf, *Beobachtungen an Handelsmohnen.* In der Untersuchungsanstalt sind wiederholt Proben von Mohn untersucht worden, welche offenbar absichtlich mit Erde vermengt waren und einmal 25,27% Asche mit 17,02% in HCl Unl., ein andermal 15,86% Asche mit 9,24% Unl. enthielten. Die aus solchem Mohn hergestellten Gebäcke wurden im Brutkasten etwa 24 Stdn. einer Temp. von 50° ausgesetzt und zeigten alsdann die Erscheinungen des fadenziehenden Brotes. Es liefsen sich aus ihnen Mikroorganismen aus der Gruppe der Kartoffelbacillen isolieren. Sechs normale Mohnproben hatten 5,28—6,34% Asche, drei andere über 1% fremde Sämereien, darunter Samen von Bilsenkraut, so dafs möglicherweise die in der Literatur angeführten Fälle von Vergiftungen durch Mohnsamen auf eine Beimengung giftiger Samen zurückzuführen ist. (Chem.-Ztg. **27**. 811—12. 19/8. Wien. K. k. allgemeine Unters.-Anstalt f. Lebensmittel.) WOY.

Pharmazeutische Chemie.

P. Welmans, *Untersuchung von Eikonserven.* Als Eikonserven sind aufser den in ganzem Zustande konservierten Eiern folgende im Handel: Eigelb flüssig (meist aus Rufsland und China importiert), in Teigform und trocken in Krümelform, sowie Eigelb und Weifsei gemischt und getrocknet in Krümelform.

Die Unters. der Eikonserven mufs sich erstrecken auf Geruch und Geschmack der Konserve, ferner sind zu ermitteln Feuchtigkeit, Ätherextrakt (dessen Geruch ebenfalls zu prüfen ist), die Menge der wasserlöslichen Stoffe und ihr Gehalt an Mineralbestandteilen und Chloriden. Nach eigenen Verss. gibt Vf. neben den von KÖNIG u. LEBBIN ermittelten Zahlen die Zus. des Hühnereies in Bezug auf Weifsei und Gelbei wie folgt an: Schalen 11,47%, Weifsei 58,33% und Gelbei 30,20% und als prozentische Zus. des Einhaltes Weifsei 65,89% und Gelbei 34,11%.

Der Trockenrückstand grofser und kleiner Eier, der etwas Feuchtigkeit angezogen hatte, ergab:

	In grofsen Eiern	In kleinen Eiern
Feuchtigkeit	1,58 %	2,28 %
Ätherextrakt	41,88 „	39,75 „
In k. W. l. Substanz	31,43 „	28,14 „
Mineralbestandteile	3,60 „	3,66 „
N-Substanz (N × 6,25)	49,875 „	50,23 „
N-freie Extraktivstoffe	3,065 „	4,08 „
Jodzahl des Fettes	79,32	76,57
Säuregrade nach BURSTYN	11,29°	10,80°
NaCl (durch Titration best.)	1,636%	1,636%.
Auf völlig wasserfreie Substanz berechnet:		
Ätherextrakt	42,57 „	40,68 „
Mineralbestandteile	3,66 „	3,72 „
N-Substanz	50,68 „	51,40 „

Nähern sich die bei der Unters. von getrocknetem Ei oder Eigelb erhaltenen Analysendaten obigen oder den von KÖNIG, LEBBIN oder LANGWORTHY angegebenen Werten, so kann man annehmen, daſs die Präparate rein sind. Inwieweit dies für die Praxis zutrifft, zeigt Vf. an einigen dem Handel entnommenen Proben.

Vf. weist ferner darauf hin, daſs man bei der Unters. von Einhalt als Summe der Eibestandteile, Proteïn, Fett, W. und Asche nicht genau 100% erhält, u. daſs das gleiche auch bei der Unters. der Einzelbestandteile, Eigelb und Eiweiſs, der Fall ist. Die Feuchtigkeitsbest. bei der Analyse sollte nur im Vakuum bei möglichst niedriger, jedenfalls 50° nicht übersteigender Temperatur erfolgen. Bei der Fettbest. verfährt man am besten so, daſs man die bis zum konstanten Gewicht getrocknete Konserve in einer Reibschale mit Ä. gesättigtem W. zu einem ganz gleichmäſsigen Brei zerreibt, diesen sodann in einen Scheidetrichter spült und mit W. gesättigtem Ä. ausschüttelt; in einem aliquoten Teile des Auszugs bestimmt man dann den Fettgehalt unter Berücksichtigung des Umstandes, daſs das Vol. des Ä. durch das aufgenommene Fett sich vergröſsert hat. NaCl bestimmt man in einem aliquoten Teile des wss. Auszuges, etwa vorhandene Borsäure in der Asche nach HEBEBRAND. Salicylsäure ist dem Ätherextrakt durch Schütteln mit verd. Sodalsg. zu entziehen; Na-Salicylat und Sulfite finden sich im wss. Auszuge.

Das Lakto-Eipulver des Handels ist ein aus sterilisierter Magermilch bereitetes und durch einen Azofarbstoff gelb gefärbtes Kaseïnpräparat. (Pharm. Ztg. **48**. 665 bis 667. 19/8. Köln.) HELLE.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Antidipsintabletten* sollen durststillend wirken und enthalten neben Zucker u. Fruchtaroma Citronen- und Äpfelsäure. — Unter dem Namen *Aphor* kommen dosierte Kohlensäurebäder, Soda (oder $NaHCO_3$) und wahrscheinlich $KHSO_4$ in getrennten Dosen, in den Handel. — *Digitalistabletten* von bestimmtem Wirkungswert, durch Lacküberzug vor Einw. der Luft geschützt, vertreibt CHR. BRUNNENGRÄBER in Rostock. — Nach Analysen von L. SPIEGEL unterscheiden sich *Nafalan* und *Naftalan* nicht wesentlich in Zus. und Eigenschaften. (Pharm. Ztg. **48**. 693. 26/8.) HELLE.

Harold E. Matthews, *Ein Vergleich der Dieterichschen Methode der Morphinbestimmung in Opium mit der Methode der britischen Pharmakopöe.* Vf. hält die Methode von DIETERICH (Helfenberger Ann. **1896**) zwar für sehr bequem und für Handelszwecke ausreichend genau, zieht jedoch das Verf. der britischen Pharmakopöe für genaue Gehaltsbestst. galenischer Präparate vor. (Pharm. Journ. [4] **17**. 149. 1/8.) WOY.

Analytische Chemie.

F. Raschig, *Zur Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidin.* Vf. berichtigt zunächst einen Druckfehler in seiner früheren Arbeit (vgl. S. 462), in der es statt „mit 200 ccm $^1/_{10}$-n. HCl“ „mit 200 ccm $^1/_1$-n. HCl“ heiſsen soll. Eine haltbarere Lsg. als nach der früheren Vorschrift (l. c.) gewinnt Vf. in folgender Weise: Einen Brei von 40 g Benzidin mit 40 ccm W. bringt man mit etwa $^3/_4$ l W. in einen 1-Kolben, füllt nach Zusatz von 50 ccm konz. HCl, D. 1,19, mit W. bis zur Marke auf und schüttelt um. Die braune, erforderlichenfalls filtrierte Fl. ergibt, auf das 20-fache verd., wieder das Reagens, von dem 150 ccm zur Fällung von 0,1 g H_2SO_4 dienen. Zur Fällung selbst läſst man zweckmäſsig das Sulfat in das Benzidin flieſsen; das Abfiltrieren muſs unter allen Umständen mittels eines Saugfilters geschehen, und nur durch die Nichtbefolgung dieser Vorschrift erklärt Vf. die schlechten Resultate, die W. MÜLLER (vgl. S. 462) mit der Methode erhalten

hat. Bei Nd.-Mengen von 0,5—1 g bedingt ein sinngemäfs vorgenommenes Auswaschen keinen merklichen Fehler — zu grofse Wassermengen sind natürlich zu vermeiden —, aber andere Fehlerquellen sind Vf. aufgestofsen. So wirkt die Ggw. von organischen Substanzen, ferner von freier S., namentlich von HCl, auf die Abscheidung von Benzidinsulfat störend, vor allem aber gibt die Methode bei Ggw. von Eisenoxydsalzen viel zu niedrige Resultate. Vf. suchte durch Verwendung von Hydrazinchlorhydrat als Reduktionsmittel, auf das er von M. SCHLÖTTER aufmerksam gemacht worden war, schärfere Resultate zu erhalten u. stellt folgende schnelle und einfache Methode zur Schwefelbest. in Kiesen zur Diskussion: 0,8 g des feingepulverten Kieses werden auf die übliche Weise in Salpetersalzsäure gel., auf dem Sandbade zur Trockne eingedampft, unter 5 Minuten langem Kochen in 50 ccm einer 1%ig. Lsg. von Hydrazinchlorhydrat gel. und, ohne abzufiltrieren, auf genau 250 ccm verd. Man läfst alsdann 50 ccm dieser Lsg. in 400 ccm Benzidinlsg. laufen, filtriert nach 5 Min. den Nd. ab, wäscht mit höchstens 20 ccm W. aus u. titriert mit $^1/_{10}$-n. NaOH. Die Anzahl der verbrauchten ccm gibt direkt den S-Gehalt des Kieses an. — Die Löslichkeit des Benzidinsulfats in W. bestimmte Vf. zu 8 mg in 100 ccm W. (Z. f. angew. Ch. **16**. 818—23. 25/8. Ludwigshafen a. Rh.) ROTH.

E. Riegler, *Ein neues Verfahren, um Jod in seinen Verbindungen mit Metallen nachzuweisen.* Das Verf. gründet sich auf die Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds, Jod aus seinen Metallverbb. frei zu machen. Zum Nachweis dieses Elementes gibt man zu etwa 10 ccm der Fl. ungefähr 0,05 g BaO_2, 2—3 ccm Chlf. und 5—6 Tropfen konz. HCl; beim Durchschütteln färbt sich das Chlf. violett.

Will man auf diese Weise Jod im Harn nachweisen, so benutzt man an Stelle von Chlf. besser Stärkekleister als Indikator. (Pharm. Centr.-H. **44**. 565. 27/8. Jassy.) HELLE.

Armand Gautier, *Nachweis der geringsten Mengen von Arsen in organischen Substanzen.* (Gaz. chim. ital. **33**. I. 447—50. — C. **1903**. II. 524.) ROTH

A. Wangerin, *Farbenreaktionen des Narkotins mit Rohrzucker und konzentrierter Schwefelsäure.* Erhitzt man 0,01 g *Narkotin* mit 20 Tropfen reiner konz. H_2SO_4 u. 1—2 Tropfen 1%ig. Rohrzuckerlsg. unter Umrühren 1 Min. lang auf dem kochenden Wasserbade, so geht die anfangs grünlichgelbe Lsg. durch Gelb, Braungelb, Braun und Braunviolett in ein sehr schönes und intensives, reines Blauviolett über. Die Färbung nimmt beim Stehen noch etwas an Intensität zu und hält sich einige Stunden unverändert.

Ersetzt man die Rohrzuckerlsg. durch wss. Furfurollsg. (15 Tropfen Furfurol auf 100 ccm W.), so färbt sich die anfangs grüngelbe Lsg. gelb, braungelb, braun, oliv und schliefslich tiefdunkelblau; beim Stehen nimmt die Intensität der Färbung etwas zu, dann findet Übergang in einen längere Zeit haltbaren grünen Farbenton statt. Zum Nachweis des Alkaloids bei toxikologischen Analysen ist jedoch die erste Rk. vorzuziehen. (Pharm. Ztg. **48**. 667—68. 19/8. Halle a/S. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

Herm. Ley und **Herm. Dichgans**, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Zucker.* Vff. versuchten, durch Titration der bei Zuckerbestst. im Überschufs vorhandenen Kupferlsg. leicht ebenso genaue Resultate zu erhalten, wie nach den bisher üblichen beiden Methoden der Fällung und Titration. Sie fanden, dafs sich Ferricyankalium, das sich einerseits mit Kupfer in saurer Lsg. quantitativ umsetzt, andererseits aber auch wie alle Ferrisalze quantitativ mit KJ reagiert, zur titrimetrischen Ermittlung überschüssigen Kupfertartrats gut eignet. Die Gehaltsbest. der Ferricyankaliumlsg. erfolgt durch angesäuerte KJ-Lsg. und nachfolgende Titra-

tion des ausgeschiedenen Jods mit $^1/_{10}$n.-Natriumthiosulfatlsg. bei Ggw. eines Zinksalzes, um Rückwirkung des ausgeschiedenen Jods auf das Ferrosalz zu vermeiden; Vff. verfahren in der Weise, daſs sie die Ferrisalzlsg. nach dem Versetzen mit 10%ig. KJ-Lsg. mit HCl schwach ansäuern und darauf nach reichlichem Zusatz von Jodzinkstärkelsg. sofort titrieren. Bei der Berechnung ist 1 ccm $^1/_{10}$n.-Natriumthiosulfatlsg. = 0,0329 g K_3FeCy_6 zu setzen.

Die Best. reinen Traubenzuckers, sowie des Zuckers im Harn und Wein gestaltet sich demnach so, daſs nach der Reduktion die Reaktionsfl. durch ein kleines Filter in einen 250 ccm-Kolben filtriert und dieses mit h. W. gut ausgewaschen wird. Nach dem Erkalten wird Ferricyankaliumlsg. (etwa 10%ig) hinzugefügt u. dann nach dem Ansäuern mit HCl bis zur Marke aufgefüllt. Im Filtrat bestimmt man in der angegebenen Weise das überschüssige K_3FeCy_6.

Die angeführten Bestst. lassen die Methode als zuverlässig u. genau erscheinen. (Pharm. Ztg. **48**. 689—90. 26/8.) HELLE.

A. Steinmann, *Über eine neue Methode der Zuckerbestimmung in Schokolade.* Vfs. Arbeit (Schweiz. Wchschr. Pharm. **40**. 581; C. **1903**. I. 255) ist von WELMANS (Z. öffent. Ch. **9**. 93 und 115; C. **1903**. I. 1158) einer Kritik unterzogen worden, welche nach Vfs. Ausführungen in den meisten Punkten unberechtigt u. irrig ist. Zum Beweise dessen wiederholt Vf. kurz das Wesentliche seiner oben genannten Arbeit u. spricht die Kritik von WELMANS Punkt für Punkt durch. Das Prinzip der von WELMANS zur Best. von Zucker in Schokolade vorgeschlagenen Methode rührt von DE KONINGH (Z. f. angew. Ch. **1897**. 713; C. **98**. I. 150) her. Der Methode haften mehrere Übelstände an. Die Annahme, daſs der Fehler, der von der Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens durch die gel. Kakaosubstanz herrührt, vollständig durch die Konzentration bei der Ausfällung des Bleind. kompensiert wird, ist noch ganz unbewiesen, eher müſste aber das Vol. des Bleiessignd. gröſser sein als das Vol. der wasserl. Bestandteile des Kakaos. Ferner nimmt WELMANS an, daſs beim schnellen Arbeiten die Volumenabnahme durch Verdunsten des mit Ä. gesättigten Schokoladenauszuges kaum bemerkbar ist. Vf. zeigt, daſs die Gewichtsabnahme auch in kurzer Zeit sehr merklich ist, u. man wenigstens einen Plusfehler von 0,7% erhält. Ferner haben Verss. gezeigt, daſs eine geringe Temperaturerhöhung genügt, um aus äthergesättigtem W. beträchtliche Mengen Ä. abzuscheiden. Schlieſslich wirkt auch Zucker auf äthergesättigtes W. „aussalzend", so daſs sich Ä. als solcher ausscheidet. Nach Vfs. Verss. werden bei der WELMANSschen Arbeitsweise bei einer Schokolade mit 50% Zucker mindestens 0,75% Zucker, bei einer Schokolade mit 70% Zucker mindestens 1,3% Zucker zu viel gefunden werden müssen. (Z. öffent. Ch. **9**. 239—49. 30/7. und 261—69. 15/8. [18/7.] Genf.) WOY.

A. Leys, *Bestimmung der Fettsubstanz in Schokolade, Schokoladenpräparaten, Backwerk, dicker Milch und Käse.* In ein 125 ccm-Kölbchen bringt man die pulverisierte Substanz, gibt schnell eine genau abgemessene Menge Bzl. zu, verschlieſst völlig dicht, läſst 24 Stdn. unter öfterem Schütteln stehen und filtriert. Feuchte oder pastenartige Substanzen verrührt man zuvor mit calciniertem Alaun bis zum Erhalten einer gleichmäſsig trockenen M. Als Filter dient ein gekröpftes cylindrisches Rohr, dessen Verengung man mit einem Wattebausch verschlieſst. Auf diesen Bausch bringt man eine 1 cm hohe Schicht eines Gemisches von Talkpulver und gut getrockneter Stärke, dann eine $^1/_2$ cm hohe Schicht von feinem Sand und schlieſst mit einer dünnen Filterpapierscheibe ab. Vom klaren Filtrat entnimmt man einen aliquoten Teil, dampft auf dem Wasserbade in gewogenem Porzellanschälchen ab, trocknet etwa 2 Stdn. und wägt. Die eingewogene Substanzmenge

enthält alsdann $Q = \frac{V}{A - Q\,s}$ g Fett, worin Q zur Wägung gebrachte Fettmenge, s deren D., V das zugegebene Vol. Bzl., A das eingedampfte Vol. Filtrat sind. (Ann. Chim. anal. appl. **8**. 286—90. 15/8.) Woy.

A. F. Dimmock u. **F. W. Branson**, *Eine neue Methode der Bestimmung der Harnsäure im Harn.* Man erwärmt 100 ccm Harn auf 40° C., löst unter Schütteln 31 g Chlorammoninm in ihnen auf und läfst mindestens 2, am besten 12 Stunden bei 15° stehen. An der Oberfläche schwimmende Kristalle von Ammoniumurat werden durch Schwenken zum Absitzen gebracht, die klare Fl. dekantiert, der Rest durch ein 5,5 cm Filter filtriert und gut mit einer dünnen NH_3-Lsg., welche 1 Tl. konz. NH_3 in 1000 Tln. W. enthält bis zur Chlorfreiheit ausgewaschen. Nd. und Filter werden in ein Entwicklungsgefäfs gebracht und durch eine Hypobromitlsg. zers. Aus der entwickelten N-Menge wird der Harnsäuregehalt berechnet, oder man verwendet eine Glasbürette mit empirischer Skala, indem man bekannte Mengen Harnsäure unter gleichen Versuchsbedingungen zers. und die Skala nach Gramm Harnsäure in 1000 Tln. Fl. graduiert. (Pharm. Journ. [4] **17**. 152—53. 1/8.) Woy.

Technische Chemie.

Rufus J. Foster, *Sicherheitslampen für Bergwerke.* Vf. bespricht die Bedingungen, welche eine gute Sicherheitslampe erfüllen mufs, und beschreibt verschiedene Konstruktionen derartiger Lampen. (Journ. Franklin Inst. **156**. 97—117. August. [15/4.].) Woy.

K. Olszewski, *Neuer Apparat zur Verflüssigung des Wasserstoffs.* Es wird ein neuer App. beschrieben, der auf demselben Prinzip wie der früher konstruierte (s. Anz. Akad. Wiss. Krakau **1902**. 619; C. **1903**. I. 543) beruht; der Hauptunterschied besteht darin, dafs die beiden Regeneratoren, sowie der dazwischenliegende und zur Aufnahme der fl. Luft dienende Kühler in demselben Vakuumgefäfs untergebracht werden, wodurch ein besserer Wärmeschutz aller Teile erreicht und die Menge der zur Abkühlung nötigen fl. Luft bedeutend herabgesetzt wird. Eine nähere Beschreibung des App. läfst sich ohne die dem Original beigegebene Figur nicht liefern; erwähnt sei nur, dafs zum Verflüssigen von 200 ccm H 1700 g fl. Luft nötig sind, und dafs sich der Rezipient nach Ablauf von 8—10 Minuten mit fl. H anfüllt. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1903**. 241—46. Mai.) Mittasch.

Léon Guillet, *Diagramm, welches die Eigenschaften der Nickelstahle angibt.* Im Anschlufs an seine früheren Mitteilungen (C. **1903**. I. 544. 794; II. 159) gibt Vf. ein in ein Koordinatensystem eingezeichnetes Diagramm, das gestattet, aus der Zus. des Nickelstahls auf seine Struktur und seine mechanischen Eigenschaften zu schliefsen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 411—13. 26/8. [17/8.*].) Helle.

E. Valenta, *Über das Verhalten verschiedener Farblacke aus Teerfarbstoffen als Druckfarben und als Wasserfarben.* Farblacke aus Teerfarbstoffen wurden fast 4 Monate dem Tageslicht ausgesetzt und der Farbverlust durch Einw. des Lichtes auf die mit Firnisfarbe bedruckten, bezw. mit Wasserfarbe bestrichenen Papierstreifen kolorimetrisch (vgl. Österr. Chem. Ztg. **4**. Nr. 32; C. **1902**. I. 382) ermittelt. Das Resultat wurde auf *Alizarinrot* (blaustichig in Teigform) der Badischen Anilin- und Sodafabriken, dessen Lichtechtheit = 1000 angenommen wurde, bezogen. Von den untersuchten Farbstoffen a) rote u. violette Farben, *Azophorrosa M. L.* u. *B.*, *Monoazofarbstoff aus 2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure* und *β-Naphtol B. A. S. F.*,

Scharlach 3. B. L. By., *Safranin G. O. Cassella*, *Benzoechtscharlach S. G. S. By.*, *Benzodoppelscharlach Dahl*, *Echtrot Mülheim*, *Cyklamin* (*Thiofluoresceïnderivat*) und *Säureviolett 3 B. By.*, sowie b) blaue Farben, *Neumetaminblau Mülheim*, *Naphtaminblau 3 B. Kalle*, *Cressylechtviolett 2 B. Mülheim*, *Baumwollblau II By.* und c) braune Farben, *Anthracenbraun R. Pulver By.* und *Echtbraun By.* ergaben besonders die beiden ersten roten Farbstoffe, *Azophorrosa* und *Monoazofarbstoff*, in genügend feiner Verteilung auf das betreffende Substrat gefällt, prachtvoll gefärbte Farblacke. Diese Lacke lieferten, mit Firnis verrieben, gute, druckfähige Farben von grofser Brillanz. Von den blauen Farben ist besonders das *Neumetaminblau* zu erwähnen, das als Firnisfarbe dem Alizarinrot nur wenig an Lichtechtheit nachsteht, als Wasserfarbe es übertrifft. Auch dürfte es nach den Erfahrungen mit dem *Cyklamin* sich in vielen Fällen empfehlen, *Thiofluoresceïnfarbstoffe* an Stelle der bezüglich des Farbentones entsprechenden Fluoresceïnfarbstoffe zu verwenden. Bezüglich der Art der Fällung, der verwandten Substrate etc. mufs auf das Original verwiesen werden. (Österr. Chem. Ztg. **6**. 361—63. 15/8.) ROTH.

Charles Kirchhoff, *Die Nutzbarmachung von Hochofengasen für Kraftzwecke.* Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. der Verwertung von Hochofengasen als Kraftquelle für Maschinen. Eine Anzahl Zeichnungen veranschaulicht die Konstruktion der besten Systeme. (Journ. Franklin Inst. **156**. 81—96. August. 14/5.) WOY.

Friedrich Rathgen, *Konservierung babylonischer Tontafeln.* Die Auflagerungen, welche die babylonischen Tontafeln oft ganz und gar bedecken, bestehen aus Gips, Kalk, tonigen Substanzen, vielfach auch aus Gemengen dieser mit SiO_2. Bestehen die Tafeln aus hartgebranntem Ton, so werden sie 1—2 Tage in 2%ig. HCl eingelegt, dann bis zum Fortbleiben der Chlorrk. ausgewaschen u. nach dem Trocknen mit einem Gemenge von Leinölfirnis und Bzn. (1 : 3 — 4) getränkt oder mit Zaponlack überzogen. Zu wenig oder gar nicht gebrannte Tontafeln werden im HEINECKEschen Muffelofen nach Bedarf verschieden stark von Segerkegel 0,22 (590°) bis 0,5 (1050°) gebrannt und dann der gleichen Behandlung unterworfen. (Chem.-Ztg. **27**. 811. 19/8.) WOY.

Friedrich Rathgen, *Konservierung von Bleimedaillen.* G. CERESOLE hat in der Riv. ital. numism. **1903**. 31 zur Konservierung von Blei das Behandeln der Bleisiegel mit Essigsäure, Neutralisieren mit NH_3, Legen in A., Erwärmen, Überziehen mit einer Wachsschicht und Aufbewahren zwischen zwei Glasschalen empfohlen. Vf. hat beim Konservieren von Bleimedaillen des Münzkabinetts der königl. Museen zu Berlin das KREFTINGsche Reduktionsverf. bewährt gefunden, und zwar am besten die Verwendung von Zinkstaub und NaOH. Eine gewisse Vorsicht ist bei diesem Verf. geboten; zweckmäfsig wäscht man nach der Reduktion und Reinigung das Blei mit w., mehrfach erneuertem, luftfreiem W. und legt es in ein tiefes Gefäfs mit geschm. Paraffin, das man auf 110—120° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf etwa 70° schlägt man die Medaille in ein altes, weiches, nicht faserndes Leinen- oder Baumwolltuch, um überflüssiges Paraffin aufzusaugen, und kann dann die Medaille ohne weiteres in der Sammlung aufbewahren. Es empfiehlt sich, die Medaillen immer nur mit Handschuhen anzufassen, angegriffene Stücke von guten zu sondern, sie baldigst zu konservieren, event. sie auch in 2 zu verkittenden Glasschalen mit flachen Böden aufzubewahren. Bei der Zers. der nicht konservierten Bleimedaillen bildet sich (basisches?) *Bleicarbonat*, ferner treten auch organische SS. auf, von dem Schweifs der sie berührenden Hände stammend. (Chem.-Ztg. **27**. 825. 22/8.) ROTH.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12i. Nr. 144084 vom 16/7. 1902. [7/9. 1903].

Auguste Luqien, Stinville, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern.* In den miteinander kommunizierenden Bodengefäßen der Bleikammern wird ein Kreislauf von abgekühlter Schwefelsäure erzeugt, welche S. derartig verdünnt ist, daß die Spannung ihres Wasserdampfgehalts genügend ist, um durch die Verdampfung den für die Rkk. nötigen Wasserdampf zu liefern. Dabei wird der Strom der verd. Schwefelsäure am Boden der Kammern den Strom der Kammer-, bezw. Röstgase entgegengeführt, dergestalt, daß die S. am Ende der letzten Kammer ein- u. aus der ersten Kammer austritt, worauf sie ein Kühlgefäß passiert, in welchem sie die erforderliche Verdünnung mit W. erfährt u. von wo sie nach dem Ende der letzten Kammer zurückgeführt wird, um den Kreislauf von neuem zu beginnen. Aus einer der Bleikammern erfolgt natürlich in üblicher Weise die Ableitung eines Teils der Kammersäure in den Gloverturm.

Kl. 12i. Nr. 144743 vom 7/3. 1901. [5/9. 1903].

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Neu-Staßfurt bei Staßfurt, *Verfahren zur Darstellung von dreifach gewässertem, reaktionsfähigem Magnesiumcarbonat.* Die Darst. dieses für das nasse *Magnesium-Pottascheverfahren* wichtigen Salzes (vgl. S. 319—20) in fein kristallinischer Form kann auch in der Weise geschehen, daß man in einer verd. (5—10%igen) Chlorkaliumlsg. fein verteiltes Magnesiahydrat (3—5 Tle. Magnesiahydrat in 100 Tln. verd. Chlorkaliumlsg.) bei einer Temperatur von etwa 40° mit verd. Kohlensäure behandelt. Dadurch, daß die B. des Salzes infolge der Ggw. des Chlorkaliums anfangs schwach, sobald sie aber richtig eingeleitet, energisch vor sich geht, erhält man das dreifach gewässerte Magnesiumcarbonat in fein kristallinischer Form, wie es zur Darst. von Kaliummagnesiumcarbonat, dem dann in *Pottasche* u. Magnesiumcarbonat zu zerlegenden Zwischenprod. des Engel-Precht-schen Magnesia-Pottascheverfahrens am besten geeignet ist.

Kl. 12m. Nr. 143901 vom 29/1. 1902. [7/9. 1903].

Charles Martin Hall, Niagara Falls (V. St. A.), *Verfahren zur Reinigung von Bauxit und anderen unreinen Aluminiumoxyden.* Nach dem in der amerikanischen Patentschrift 677207 beschriebenen Verf. (vgl. auch Pat. 135553; C. 1902. II. 1350) geschieht die Reinigung tonerdehaltiger Materialien, z. B. des Bauxits und dergl., dadurch, daß man das tonerdehaltige Material in Ggw. reduzierender Substanzen und eines sich mit den Verunreinigungen legierenden, gegebenenfalls während des Verf. selbst gebildeten Schwermetalls einem intensiven Schmelzprozeß im elektrischen Ofen unterwirft. Die Reduktion geschieht bei diesem Verf. entweder durch Zusatz von Aluminium oder Aluminiumlegierungen oder durch Zufügung von Kohle, die gegebenenfalls aus dem Elektrodenmaterial herrühren kann. Dabei erweist es sich als wünschenswert, die Menge des dabei durch die Verb. der teils von außen zugegebenen, teils von den Elektroden herrührenden Kohle mit dem Sauerstoff der Verunreinigungen gebildeten Kohlenoxydgases, soweit als möglich zu beschränken, bezw. dem Gas das ungehinderte Entweichen aus der Charge zu gestatten, da die entstehenden, großen Gasmengen sehr oft einen mehr oder weniger großen Teil der Charge aus dem Ofen herausschleudern und die Überwachung des Reinigungs-, bezw. Schmelzvorganges erschweren. Überdies erfordert das Verf. einen unverhältnismäßig hohen Aufwand an elektrischer Energie, dadurch, daß die der geschmol-

zenen M. zugeführte Wärmemenge zum Teil durch Ausstrahlung nutzlos verloren geht. Diese Übelstände sollen nun dadurch vermieden werden, daſs das mit dem Reduktionsmittel gemischte unreine Aluminiumoxyd, bevor es der Schmelzung zwecks Abscheidung der Verunreinigungen unterworfen wird, zunächst in einer besonderen Operation durch den elektrischen Strom unter teilweiser oder vollständiger Reduktion der Verunreinigungen ohne wesentliche Schmelzung gleichmäſsig erhitzt wird, worauf die M. abkühlen gelassen und alsdann der die Abscheidung der ganz oder teilweise reduzierten Verunreinigungen bewirkenden Schmelzoperation unterworfen wird. Dies geschieht zweckmäſsig in der Weise, daſs man das zu behandelnde Material, nämlich den rohen, mit Kohle und nötigenfalls mit Eisen gemischten Bauxit in einem Ringraum um die Schmelzzone desselben elektrischen Ofens, in welchem der getrennt davon erfolgende schlieſsliche Vorgang der Schmelzung und der Reinigung des vorbehandelten Anteils des Bauxits stattfindet, aber getrennt von demselben durch einen Eisenblechmantel, aufhäuft. Auf diese Weise wird die Abhitze des Schmelzvorganges ausgenutzt, und die von dem geschmolzenen Einsatz nach der Schmelzung u. bei der Erstarrung abgegebene Wärme ist derart intensiv, daſs sie ohne Schmelzung eine Menge des im Ringraum befindlichen Materials erhitzt und zum Teil reduziert, welches nachträglich in demselben Ofen in der Schmelzzone weiter behandelt wird, während eine neue Menge des Rohmaterials um die Schmelzzone aufgeschichtet und wie vorher behandelt wird.

Kl. 12o. Nr. 144150 vom 18/6. 1902. [5/9. 1903].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld, *Verfahren zur Darstellung von Oxalaten der Alkalien aus den entsprechenden Formiaten.* Die zu erhitzenden Formiate werden mit Alkalioxalaten vermischt. Hierdurch wird ebenso wie beim Erhitzen von Gemischen der Formiate mit Soda gemäſs Patentschrift 111078 (C. 1900. II. 549) die stürmische Zersetzung der Formiate vermieden; die Ausbeute an Oxalat ist aber noch gleichmäſsiger und höher, und es fällt der Nebenbetrieb der Sodarückgewinnung fort.

Kl. 12p. Nr. 144393 vom 8/6. 1902. [11/9. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 90959 vom 19/3. 96.; frühere Zus.-Pat. 91504 und 92536; vgl. C. 97. II. 654.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dimethyl- u. Diäthylamidodimethylphenylpyrazolon.* Bei der Darst. von Dimethyl- und Diäthylamido-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon gemäſs den Patenten 90959 und 91504 (C. 97. I. 1096 und 1140) erhält man als Nebenprod. quaternäre Verbb. Dies wird vermieden, wenn man an Stelle der bei den erwähnten Verff. verwendeten Alkylierungsmittel eine Halogenessigsäure, bezw. -propionsäure anwendet und aus den zunächst erhältlichen Säurederivaten Kohlensäure abspaltet:

$$3\,C_{11}H_{11}N_3O\cdot NH_2 + 2\,CH_2Cl\cdot COOH =$$
$$C_{11}H_{11}N_2O\cdot N\langle\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\CH_2\cdot COOH\end{matrix} + 2\,C_{11}H_{11}N_3O\cdot NH_2\cdot HCl;$$
$$C_{11}H_{11}N_2O\cdot N\langle\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\CH_2\cdot COOH\end{matrix} = C_{11}H_{11}N_2O\cdot N(CH_3)_2 + 2\,CO_2.$$

Bei der Darst. von *Dissigsäure- u. Dipropionsäureamidodimethylphenylpyrazolon* kann man auch halogenwasserstoffbindende Salze, wie Natriumcarbonat, zusetzen. Die Verbb. sind ziemlich starke SS., werden nicht durch Essigsäure frei gemacht; überschüssige Mineralsäuren geben ll. Salze, die sich durch Kochsalz nicht aussalzen lassen; die durch Kochsalz ausgesalzenen SS. sind sehr hygroskopisch, ll. in A., durch Ä. kristallinisch aus der alkoh. Lsg. fällbar. Die Abspaltung von Kohlensäure erfolgt am besten durch Erhitzen mit Mineralsäuren im Autoklaven auf 130—140°.

Kl. 12p. Nr. 144432 vom 4/10. 1902. [8/9. 1903].

Gebrüder von Niessen, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.* Die CC-Dialkylbarbitursäuren lassen sich aus barbitursaurem Silber und Jodalkyl nur mit schlechter Ausbeute darstellen. Behandelt man aber die C-Monoalkylbarbitursäuren mit Alkylierungsmitteln, so erhält man die wegen ihrer hypnotischen Eigenschaften wertvollen Dialkylbarbitursäuren in guter Ausbeute. *CC-Diäthylbarbitursäure*, $C_8H_{12}O_3N_2$, aus Monoäthylbarbitursäure, Natronlauge und Jodäthyl oder Bromäthyl, schm. bei 191° (korr.). *CC-Methyläthylbarbitursäure*, $C_7H_{10}O_3N_2$, aus Monoäthylbarbitursäure durch Methylierung oder aus Monomethylbarbitursäure durch Äthylierung, bildet glänzende, flache Prismen, F. 212°.

Kl. 12r. Nr. 143549 vom 30/10. 1901. [7/9. 1903].

Alexander Nikiforoff, Moskau, *Vorrichtung zum Reinigen der durch Zersetzung von Naphta oder Steinkohlenteer entstandenen Destillationsprodukte.* In einem äufseren, mit Kühlwasser angefüllten Behälter ist ein zweiter mit halbcylinderförmigem Boden angeordnet. Dieser weist eine senkrechte Scheidewand auf, die jedoch nicht bis auf seinen Boden hinunterreicht; zwischen der unteren Kante der Scheidewand und dem halbcylinderförmigen Boden des inneren Behälters ist eine Rührvorrichtung angeordnet. Der innere Behälter ist in der einen Abteilung oben mit einem Einlafsstutzen und in der anderen Abteilung ebenfalls oben mit einem Auslafsstutzen versehen; aufserdem weist er einen Ablafshahn am Boden auf. Der äufsere Behälter enthält Zu u. Ablaufstutzen für das Kühlwasser. Die Vorrichtung wirkt wie folgt: Die Destillationsprodd. treten durch den Einlafsstutzen oben in die erste Abteilung des inneren Behälters ein und werden durch den den Behälter bis etwa zur Hälfte anfüllenden Teer hindurchgetrieben, wobei sie von der Rührvorrichtung innig mit dem Teer in Berührung gebracht werden. Hierdurch wird das Gas von dem mitgerissenen Rufs befreit; gleichzeitig erfolgt infolge der Wasserkühlung des Behälters eine Kondensation der bei höherer Temperatur (über 170°) sd. Bestandteile. Hierdurch wird einer starken Verdickung der Waschflüssigkeit vorgebeugt. Das Gas gelangt unter der Scheidewand hindurch in die zweite Abteilung des Behälters, aus der es durch den oberen Ablafsstutzen gereinigt in den Kühler und in den Gasbehälter geführt wird.

Kl. 18c. Nr. 144810 vom 18/8. 1901. [11/9. 1903].

Johannes Heinrich Knigge und **Johann Peter Van Holt**, Homberg a. Rh., *Verfahren der Oberflächenhärtung von Eisen.* Um bei der Oberflächenhärtung von Eisengegenständen durch Glühen in Härtepulvern, welche organische stickstoffhaltige Körper von hohem Gehalt an schmelzbarer Asche enthalten, das Eindringen von Kohlenstoff in das Eisen zu erleichtern, wird jenen Härtepulvern Phosphor am besten als *roter Phosphor* beigemischt. Ein solches *Härtepulver* besteht z. B. aus *Knochenpulver*, *gelbem Blutlaugensalz*, *Cyankalium* und *roter Phosphor*.

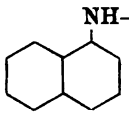
Kl. 22b. Nr. 144111 vom 6/7. 1901. [8/9. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Das aus α-Amidoanthrachinon durch Behandeln der entsprechenden Acylderivate mit Salpetersäure und Abspalten der Acylgruppe erhaltene 1,4-Nitroamidoanthrachinon wird durch die Einw. von Halogenen in wohlcharakterisierte Halogenderivate übergeführt. Diese reagieren leicht mit aromatischen Aminen, indem Farbstoffe gebildet werden, die von denen vollkommen verschieden sind, welche direkt aus α-Nitroamidoanthrachinon u. aromatischen Aminen entstehen. Während die zuletzt erwähnten Prodd. sich in konz. Schwefelsäure mit gelber bis gelbbrauner Farbe l., geben die ersteren

unter denselben Umständen eine blaue Lsg. Zudem sind die aus halogensubstituierten Nitroamidoanthrachinonen erhältlichen Farbstoffe durch ihre grofse Kristallisationsfähigkeit und durch die Reinheit der Farbe ihrer Lsgg. ausgezeichnet. Als besonders wertvoll haben sich die Einwirkungsprodd. von gebromtem 1,4-Nitroamidoanthrachinon (aus Eg. rote, metallglänzende Nadeln; Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach gelb) auf Anilin, bezw. p-Toluidin erwiesen. Das Kondensationsprod. mit Anilin ist in den meisten indifferenten Lösungsmitteln nur wl. und kristallisiert aus Pyridin in blauen Nadeln. In konz. Schwefelsäure l. es sich mit blauer Farbe. Durch Erwärmen dieser Lsg. wird eine Sulfosäure gebildet, die Wolle im sauren Bade in rein blauen Tönen anfärbt. Das entsprechende p-Toluidinderivat stimmt in seinen wesentlichen Eigenschaften mit dem Anilinderivat überein.

Kl. 22b. Nr. 144536 vom 2/12. 1902. [11/9. 1903].

David Maron, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe.* Während aus Benzyl-α-naphtylamin und MICHLERS Keton kein Farbstoff dargestellt werden konnte, liefert das von F. SACHS und M. GOLDMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3333) beschriebene *Phenylacetonitril-α-naphtylamin* von nebenstehender Formel



(ein Körper, der ein Benzyl-α-naphtylamin, in welchem ein Wasserstoffatom durch CN ersetzt ist, darstellt) bei der Kondensation mit *Tetraalkyldiamidobenzophenon* mittels Phosphoroxychlorid sehr wertvolle blaue Farbstoffe von hervorragenden färberischen Eigenschaften. Das gleiche gilt auch von dem Methylacetonitril-α-naphtylamin. Die entstehenden Farbstoffe färben tannierte Baumwolle, Wolle und Seide veilchenblau an und sind viel lebhafter und von stärkerer Deckkraft als der Farbstoff der Patentschrift 128176 (vgl. C. **1902**. I. 507) und Neuviktoriablau (Kondensationsprod. von Äthyl-α-naphtylamin mit MICHLERS Keton). Die CN-Gruppe scheint auch hier, wie schon F. SACHS u. M. GOLDMANN in Azomethinfarbstoffen beobachtet haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3321), die Wirkung der chromophoren Eigenschaften der Farbstoffe zu stärken. Beschrieben ist die Darst. der Farbstoffe aus *Methylacetonitril-α-naphtylamin* und aus *Phenylacetonitril-α-naphtylamin*; das erstere aus α-Naphtylamin und Aldehydcyanhydrin, kristallisiert aus A. in Säulen, F. 104—105°, ll. in Bzl., Toluol und anderen organ. Lösungsmitteln, weniger l. in A. — Die beiden Farbstoffe verhalten sich in ihren Eigenschaften ganz analog. In konz. Schwefelsäure l. sie sich rotbraun; bei Zusatz von viel W. geht die Farbe in Dunkelgrün über. In Salzsäure l. sich die Farbstoffe mit etwas gelberer Farbe, die nach Zusatz von viel W. in Schmutziggrün übergeht. Gegen Salpetersäure verhalten sie sich genau ebenso. Setzt man den wss. Farbstofflsgg. Natriumhydrat zu, so fällt ein brauner Nd. aus. Das Lösungsmittel bleibt gelbrot gefärbt. Werden die Farbstoffe in konz. Schwefelsäure in der Kälte gel. u. die Lsgg., nachdem man sie über Nacht hat stehen lassen, in neues W. gegossen, so scheiden sich hellblaue Flocken aus, vermutlich die den Nitrilen entsprechenden Säureamide, welche unl. in W. und swl. in Essigsäure sind. Letztere Körper zeigen keine färberischen Eigenschaften mehr. Eg. bei Ggw. von Natriumacetat löst die Farbstoffe mit tiefblauer Farbe auf, die auch beim längeren Erwärmen sich nicht ändert; die Farbstoffe lassen sich, wie es scheint, nicht acetylieren. Das Methylderivat ist in W. etwas schwerer lösl. In A. und Eg. lösen sie sich ziemlich leicht mit tiefblauer Farbe.

Kl. 22e. Nr. 144249 vom 4/5. 1902. [8/9. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur*

Herstellung von Bromindigo. Nach Patentschrift 128575 (vgl. C. **1902.** I. 551) wird Indigo durch Einw. von Brom bei Ausschluſs von W. direkt, auch unter Anwendung von indifferenten Verdünnungs- oder Lösungsmitteln in Bromindigo übergeführt. Aber auch beim Behandeln von Indigoweiſs mit Brom wird nun ein Bromindigoweiſs erhalten, welches bei weiterer Oxydation in Bromindigo übergeht. Der Ausschluſs von W. ist bei der Bromierung nicht erforderlich. Die Einw. von Brom auf Indigoweiſs erfolgt in der Weise, daſs Brom von Indigoweiſs gebunden wird unter gleichzeitiger B. des leicht nachweisbaren Bromwasserstoffs. Das gebildete *Bromindigoweiſs* geht durch die oxydierende Wirkung überschüssigen Broms in *Bromindigo* über. Daſs sich aber tatsächlich zuerst ein bromiertes Indigoweiſsprod. bildet, kann nachgewiesen werden, indem man bei Vermeidung eines zu groſsen Bromüberschusses das Reaktionsprod. mit Aceton, in welchem Bromindigweiſs und auch Indigoweiſs im Gegensatz zu Indigo und Bromindigo sehr gut l. sind, behandelt und aus der erhaltenen Lsg. den Farbstoff durch Behandeln mit W., Alkali u. Ausblasen mit Luft ausfällt. Aus dem so erhaltenen Farbstoff kann etwa gebildetes Bromisatin durch A. noch entfernt werden. Der so erhaltene Bromindigo stellt getrocknet ein violettblaues Pulver dar, das in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe l. ist. Beim Stehen wird die Lsg. blau. Gegen organische Lösungsmittel verhält sich dasselbe analog wie Indigo. Während aber Indigo in heiſsem Nitrobenzol blau mit roter Fluoreszenz sich auflöst, zeigt die entsprechende rein blaue Lsg. des Bromindigos keine Fluoreszenz. Zum Unterschied von Indigo färbt der Bromindigo wesentlich lebhafter und violettstichiger. Der Bromgehalt der Prodd. entspricht 1—2 Atomen auf das Mol. Derselbe schwankt je nach der Menge des angewendeten Broms u. der Dauer der Einw. Die Prodd. mit mehr Brom, welche man als *Dibromindigo* ansprechen kann, färben etwas lebhafter, als die Prodd. mit weniger Bromgehalt.

Kl. 49i. Nr. 144134 vom 9/3. 1902. [7/9. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 113596 vom 1/6. 99.)

Bronzefarbenwerke, Akt.-Ges. vorm. Carl Schlenk, Roth bei Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von Aluminium- und anderem Bronzepulver.* Gemäſs dem Hauptpatent wird flüssiges Aluminium in W. gegossen und das dort in unregelmäſsigen Stücken erstarrte Metall nach und nach durch Stampfen in feines Pulver verwandelt. Hierbei bleiben, namentlich bei Anwendung von mit Beimischungen versehenem Aluminium, in den Stampfen Rückstände, die sich als zu hart erweisen, und deshalb von neuem eingeschmolzen werden müssen. Um dies zu vermeiden, bringt man das flüssige Metall vor dem Eintritt in das W. mit einem Strahl, Strom oder einer Fläche von W. oder einer anderen Fl. in Berührung. Hierdurch erhält das Metall, wenn es später im Wasserbad erstarrt, nicht nur dünnere Wandungen der unregelmäſsigen Stücke, sondern auch eine gröſsere Weichheit und Geschmeidigkeit. Das Verf. wird z. B. so ausgeführt, daſs man das flüssige Metall auf ein gerades, gewölbtes, mehr oder weniger geneigtes Blech gieſst, über welches man einen Strom W. rieseln läſst. Dieser Strom nimmt das Metall in das Wasserbad mit fort. Nach diesem Verf. lassen sich auſser *Aluminium* und seinen Legierungen auch Zinn, Kupfer u. Kupferzinklegierungen auf *Bronsefarben* verarbeiten.

Schluſs der Redaktion: den 7. September 1903.

Halphen, G. 767.
Hockauf, J. 770.
Jodlbauer, A. 763.
Jolles, A. 758. 762.
Katz, J. 765.
Kirchhoff, Ch. 775.
Knigge, J. H. 778.
Köts, A. 758. 759. 761.
Kolkwitz, R. 764. 765.
Ley, H. 772.
Leys, A. 773.
Lichtwitz, L. 763.
Lucien, A. 776.
Maron, D. 779.
Mastbaum, H. 768.
Matthews, H. E. 771.
Moissan, H. 755.
Niessen, Gebr. v. 778.
Nikiforoff, A. 778.
Olszewski, K. 774.
Pollard, E. W. 762.
Proskauer, B. 765.
Quennessen, L. 756.
Raschig, F. 771.
Rathgen, F. 775.
Riegler, E. 772.
Salzbergwerk Neu-Stassfurt 776.
Sarcoli, L. 763.
Schacherl, G. 769.
Schreiner, O. 762.
Seger, H. 757.
Sidler, F. 766.
Spiess, P. 758.
Stalmann, G. 758. 759.
Steinmann, A. 773.
Stevenson, H. E. 762.
Tappeiner, H. v. 763.
Ujhelyi, E. 765.
Ulpiani, C. 768.
Valenta, E. 774.
Van Holt, J. P. 778.
Vigreux, H. 756.
Wangerin, A. 772.
Welmans, P. 770.
Windisch, R. 766.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 10. September 1903.

4a. H. 29705. **Bunsenbrenner.** Julius Hardt, Hamburg. 12/1. 1903.

12i. B. 33017. **Alkalihydrosulfite,** Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/11. 1902.

12i. M. 22215. **Gasreinigungsmasse,** Verfahren zur Entschwefelung von neben Schwefel teerige Bestandteile enthaltenden Massen, insbesondere von gebrauchter —. Charles Frederic Mayhluh, Levallois. 10/2. 1902.

12o. F. 16768. **Cyclohexencarbonsäure,** Verfahren zur Herstellung von — und deren Estern. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/9. 1902.

12o. F. 16764. **Oxycyclohexancarbonsäure,** Verfahren zur Darstellung von — und Oxycyclohexancarbinolen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/9. 1902.

12p. F. 17226. **Monoformyl-1,3-dimethyl-4,5-diamido-2,6-dioxypyrimidin,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6/2. 1903.

12q. B. 30608. **Nitramine,** Verfahren zur Abspaltung der an den Stickstoff gebundenen Nitrogruppe(n) aus — der Anthrachinonreihe. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/12. 1901.

12q. B. 34190. **Mono-Amido- und Mono-Oxyanthrachinon,** Verfahren zur Darstellung von — und von Halogenderivaten derselben. Basler Chemische Fabrik, Basel. 20/4. 1903.

22a. B. 33757. **Monoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von — aus p-Amidomonoalkylanilinen. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26/2. 1903.

22a. F. 16593. **Monoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung beizenfärbender — aus 1,5-Dioxynaphtalinmonosulfosäuren. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 7/8. 1902.

22c. K. 24288. **Azinderivate,** Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co, Biebrich a. Rh. 28/11. 1902.

22e. B. 33881. **Indigo,** Verfahren zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem —. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/3. 1903.

Klasse:

14. September 1903.

12q. B. 31167. **Säurenitrile,** Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. B. 33390. Dr. Hans Bucherer, Dresden. 28/1. 1902.

12q. B. 33390. **Säurenitrile,** Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Hans Bucherer, Dresden. 13/11. 1901.

21c. L. 16505. **Verbindungen,** Verfahren zur Herstellung lösbarer — für elektrische Leitungen. Alfred Lamm, Berlin. 12/8. 1899.

22a. C. 11236. **Monoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer — für Wolle. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 10/11. 1902.

26a. F. 17704. **Bitumen,** Verfahren zur Verwertung des — aus Kupferschiefer, Alaunschiefer usw. Dr. Fritz Frank und Dr. Eduard Marckwald, Berlin und Martin Ziegler, Schöneberg. 17/6. 1903.

17. September 1903.

12i. C. 10261. **Quecksilberkathoden,** Vorrichtung zum Formieren und Auswaschen von — unter gleichmässigen Bedingungen Paul la Cour, Askow u. Johan Rink, Kopenhagen. 5/11. 1901.

12o. B. 33256. **p-Amidoacetylphenylglycin,** Verfahren zur Darstellung von — aus Acetylphenylglycin. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 17/12. 1902.

12q. F. 17070. **Diphenylamindicarbonsäure,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/12. 1902.

26c. S. 16483. **Gase,** Verfahren zur selbsttätigen Karburierung von —. La Société Anonyme des Huiles Minérales de Colombes, Paris. 20/5. 1902.

55f. F. 16664. **Farbenveränderungen,** Verfahren zur Erzeugung von — auf bereits gefärbten Papieren. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 26/8. 1902.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

Dr. Sauer und Dr. Göckel,
Berlin W., Wilhelmstr. 49.
Prüfungsanstalt für Apparate u. Reagentien.
Genau justierte, definierte und geprüfte **Mess-Instrumente** für **Haase-** und **Gasanalyse**, specifische Gewichtsbestimmung etc., sowie **Titrierte Lösungen** nach Preisliste u. Angaben.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

Arnold Reissert,
Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen
mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.
1899. 27 Seiten. gr. 8. — **Preis jetzt 2 Mark.**
Nur noch wenige Exemplare.

Max Stuhl,
Berlin N., Friedrichstr. 130.
Glastechnische Werkstätten
zur Anfertigung
feinster Glasinstrumente und Apparate für alle Zweige der Wissenschaft und Technik.
Specialität: Doppelwandige Gefässe für flüssige Luft.

Gewandter Chemiker wünscht sich mit Berufsgenossen, am liebsten **Nahrungsmittelchemiker**, wenn auch ohne Kapital zwecks Übernahme eines Laboratoriums in **Berlin** zu associieren. Gefl. Offerten unter **R. G. 85** an **R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6.**

Räumungshalber sofort unter Herstellungspreis ab Berlin verkäuflich

ca. 1800	kg	unverst. Essigäther (absol., bisrectific., rectific.),
„ 22	„	Ameisensäure 90 %,
„ 105	„	Essigsäure rein 80 %,
„ 78	„	Butteräther (absol., conc., simpl.),
„ 39	„	Valeriansäure,
„ 17½	„	Amylbutyrat,
„ 21	„	Butylvalerat,
„ 18½	„	Baldriansäther,
„ 63	„	Ameisensäth. (absol., conc., simpl.),
„ 20	„	Isoengenol rein,
„ 1200	„	Oleum,
„ 330	„	Phenol cryst.,
„ 262	„	Ätznatron.

Auf Anfrage unter **H. Ch. 97** an **R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6** erfolgt sofort schriftliche Offerte.

Fr. Chr. Fikentscher
Ges. m. beschr. Haftung.
Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1200 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.
Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.